

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

КОРЕНЧУК МИКОЛА СЕРГІЙОВИЧ

УДК 606:628.316.12/.358+628.355.2:628.356.2

ДИСЕРТАЦІЯ
ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БІОЛОГІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ
СТІЧНИХ ВОД З ВИДАЛЕННЯМ ІОНІВ ФЕРУМУ

162 – Біотехнології та біоінженерія

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М.С. Коренчук

Науковий керівник

Саблій Лариса Андріївна, доктор технічних наук, професор.

Київ – 2020

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГДК – гранично допустима концентрація

ГДС – гранично допустимий скид

БСК₅ – біологічне споживання кисню протягом 5 діб

БСК₂₀ – біологічне споживання кисню протягом 20 діб

ХСК – хімічне споживання кисню

рН – водневий показник

НАДН – нікотинамідаденіндинуклеотид

ДР – допоміжні роботи

ТП – технологічний процес

ЗВ – знешкодження відходів

АНОТАЦІЯ

Коренчук М. С. Підвищення ефективності біологічного очищення стічних вод з видаленням іонів Феруму. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 162 Біотехнології та біоінженерія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

В Україні впродовж останніх десятиліть спостерігається погіршення якості поверхневих та підземних вод. Це екологічно небезпечне явище спричиняється скидом недостатньо очищених стічних вод, і, незважаючи на наявність державних та місцевих нормативів щодо регулювання гранично допустимих концентрацій забруднюючих речовин у водоймах різного виду водокористування та правил приймання промислових стічних вод у комунальні та відомчі каналізаційні системи, відбувається забруднення поверхневих водойм органічними речовинами, важкими металами, сполуками Нітрогену, Фосфору [1]. Причинами такого стану є недостатній ступінь очищення на існуючих очисних спорудах з причини їх зношеності, використання старих малоефективних технологій.

Діяльність промислових підприємств, зокрема солодових заводів, картонно-паперових фабрик, включає технологічні процеси промивки і обробки сировини, в результаті яких утворюються стічні води, що містять завислі речовини, розчинені органічні сполуки, іони важких металів, зокрема Феруму, сполуки Нітрогену й Фосфору, солі та ін. у концентраціях, які перевищують норми, і тому потребують належного очищення перед відведенням у природну водойму.

Серед технологій очищення стічних вод від іонів Феруму широко застосовуються технології фізико-хімічного очищення стічних вод з використанням таких методів: хімічне осадження; коагуляція і флоатація. Дані

методи очищення стічних вод від сполук Феруму є дорогавартісними, супроводжуються утворенням значних об'ємів вологоємких осадів, що потребують утилізації. Методи сорбції, іонного обміну потребують використання процесів регенерації сорбентів та іонітів, а електрохімічні методи є енергоємними, внаслідок їх застосування можливе утворення у стічних водах токсичних продуктів відновлення.

Перспективними біологічними об'єктами для очищення стічних вод від іонів важких металів, зокрема Феруму, нітратів та фосфатів вважаються водні макрофіти, через їх високу здатність до вилучення цих забруднень. Найперспективнішим водним макрофітом вважають рослину *Lemna minor*, яка може ефективно видаляти іони Феруму з води, стійка до температур нижче 10°C, є вільноплаваючою рослиною з одним із найшвидших темпів росту і часом подвоєння кожні 5-6 діб.

Значний внесок в галузі очищення води від іонів важких металів зроблений такими іноземними вченими: Бругеманном В., Апенротом К., Кобаяші Т., Маршнером Х., Нішизавою Н. і вітчизняними вченими Астреліним І.М., Запольським А.К., Максимом В.І., Саблій Л.А., Хоружим П.Д. Невирішеними залишаються питання ефективності використання *L. minor* для очищення стічних вод від іонів Феруму; вплив питомої біомаси ряски, тривалості, вихідної концентрації іонів Феруму на ефективність видалення іонів Феруму зі стічних вод.

Метою роботи є удосконалення біотехнології очищення стічних вод з використанням *Lemna minor* для підвищення ефективності видалення іонів Феруму.

В дисертації вперше отримані такі **нові наукові результати**:

1. Вперше встановлено ефективність використання ряски *L. minor* для очищення стічних вод промислових підприємств від іонів Fe^{3+} до 90 % з одержанням концентрацій Феруму в очищеній воді менше 0,3 мг/дм³, що відповідає нормативним вимогам до скиду стічних вод у природні водойми.

2. Вперше визначено раціональні параметри видалення іонів Fe^{3+} зі стічних вод за допомогою *L. minor*: тривалість $8 \pm 0,2$ год; питома біомаса ряски 25 ± 1 г/дм³; питоме навантаження на ряску за іонами Феруму $q_F 0,24 \pm 0,05$ мг/(г·доба); питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими $\rho 0,20 \pm 0,05$ мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму $P_{Fe} 5,0 \pm 0,3$ мг/(дм³·доба). за температури води 18-20 °С, штучного освітлення протягом 12 год на добу інтенсивністю 3000 лк і початкової концентрації Феруму 2,0 мг/дм³.

3. Вперше встановлено раціональні параметри доочищення стічних вод солодового заводу з використанням біоценозу іммобілізованих мікроорганізмів та ряскових від іонів Феруму та нітратів за початкової концентрації, відповідно, до 1,3 мг/дм³ та до 53 мг/дм³: тривалість – $8 \pm 0,2$ год; питома величина біомаси ряски – 25 ± 1 мг/дм³, біомаси іммобілізованих мікроорганізмів – $2,0 \pm 0,1$ мг/дм³; щільність волокнистого носія в біореакторі – $2,4 \pm 0,1$ г/дм³; ступінь видалення іонів Феруму та нітратів становила, відповідно, до 40 % та до 53 % за температури води 18-24 °С.

4. Вперше для біологічного очищення стічних вод встановлено раціональний режим роботи струминного аератора роторного типу, оснащеного кільцевою насадкою з периферійними отворами діаметром 12 мм з кутовою швидкістю 38 с⁻¹, що забезпечує збільшення ступеня очищення стічних вод за ХСК до 40 %, агрегативну стійкість пластівців і життєздатність мікроорганізмів активного мулу, муловий індекс до 90 см³/г та зниження енергетичних витрат.

Методи та методики досліджень. Дослідження зміни показників хімічного складу (концентрації іонів Феруму, нітратів, нітритів, амонійного азоту, фосфатів, ХСК, розчиненого кисню) та фізико-хімічних параметрів (водневий показник, температура) стічних вод визначали методами спектроскопії, потенціометрії, титрування. Біомасу ряски, іммобілізованих мікроорганізмів, показники активного мулу визначали за допомогою гравіметричного методу, склад мікроорганізмів – за допомогою мікроскопування.

Практична цінність дисертаційної роботи полягає у наступному:

Розроблено конструкцію біореактора (патент України на корисну модель № 136188), який забезпечує ефективне очищення стічних вод від іонів Феруму.

Розроблена і впроваджена біотехнологія доочищення стічних вод солодового заводу у біореакторі з рясковими, що забезпечує видалення сполук Феруму і нітратів до нормативних вимог. Розроблена технологічна та апаратурна схеми доочищення стічних вод Славутського солодового заводу в біореакторі з рясковими (акт впровадження). Собівартість доочищення 1 м³ стічних вод – 1,34 грн.

Розроблено технологію культивування ряскових, її апаратурну та технологічну схеми. Ряска використовується для очищення стічних вод. Культивування здійснюється на середовищі Штейнберга за таких параметрів: температура середовища 18-25°C; концентрація розчиненого кисню 1,5-2,0 мг/дм³.

Встановлено раціональне питоме навантаження на ряску за іонами Феруму 0,24±0,05 мг/(г·доба), питома швидкість видалення іонів Феруму – 0,20±0,05 мг/(г·доба), потужність біореактора щодо видалення 5,0±0,3 мг/(дм³·доба), які дозволяють розрахувати технологічні і конструктивні параметри біореактора для різних витрат стічних вод і вихідних концентрацій іонів Феруму.

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес для студентів спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» в дисциплінах «Біотехнології очищення води» та «Екобіотехнологія».

В першому розділі приведено аналітичний огляд літератури щодо технологій вилучення іонів важких металів, зокрема Феруму. Проаналізовано фізико-хімічні та біологічні методи очищення. Встановлено ефективність використання ряскових для видалення іонів Феруму. В другому розділі викладено методи та методики аналізу, наведено опис експериментальних установок, на яких проведено дослідження. У третьому розділі наведено опис

біологічного агенту та його властивостей, приводяться теоретичні дослідження механізмів вилучення іонів важких металів клітинами біологічного агенту та їх подальший метаболічний шлях, вплив якісного складу і параметрів води на ефективність перебігу процесу транспорту іонів Феруму у клітини рослин ряски. У четвертому розділі наведено результати лабораторних досліджень щодо видалення іонів Феруму з модельного розчину, ефективності перебігу процесу з урахуванням впливу таких факторів, як температура, рН, вихідна концентрація іонів Феруму, питома біомаса ряскових та наведено результати перевірки на стічних водах Понінківської картонно-паперової фабрики. В п'ятому розділі наведено результати досліджень у напіввиробничих умовах на базі очисних споруд Славутського солодового заводу (акт промислових випробувань). У шостому розділі подано розроблені технологічну та апаратурну схеми біотехнології доочищення стічних вод Славутського солодового заводу від іонів Феруму за допомогою ряскових, впровадженої на підприємстві (акт впровадження), та наведено її техніко-економічні показники.

Особистий внесок дисертанта. Дисертаційна робота виконана на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики факультету біотехнології та біоінженерії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та на базі ПАТ «Славутський солодовий завод». Планування досліджень та обговорення результатів проводили спільно з науковим керівником д.т.н., проф. Саблій Л.А. Особистий внесок дисертанта полягає у проведенні досліджень біологічного очищення стічних вод від іонів Феруму за допомогою ряскових; встановленні впливу режимів перемішування в різних конструкціях аераційно-роторної установки на стан активного мулу; підготовці до публікацій статей та апробації отриманих експериментальних даних; розробці і впровадженні біотехнології очищення стічних вод від іонів Феруму.

За темою дисертації опубліковано 28 наукових праць, в тому числі: 13 наукових статей, з яких 11 опубліковані в українських наукових виданнях

України з технічних наук, 1 стаття у періодичному науковому фаховому виданні держави, яка входить до Організації економічного співробітництва та розвитку та Європейського Союзу (Угорщина), 1 – в інших виданнях; 1 патент України на корисну модель; 14 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Ключові слова: стічні води, іони Феруму, ряска, біотехнологія, очищення, культивування, солодовий завод, картонно-паперова фабрика, біореактор, біомаса, собівартість

SUMMARY

Korenchuk M. Increase of the efficiency of biological wastewater treatment with removal of iron ions. – Qualifying scientific work, the manuscript.

PhD thesis in the field of knowledge 16 Chemical technology and bioengineering in specialty 116 Biotechnology and bioengineering. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2020.

In recent decades, surface and groundwater quality has deteriorated in Ukraine. This environmentally hazardous phenomenon is caused by the discharge of insufficiently treated wastewater, and contamination of surface water with organic substances, heavy metals, compounds of nitrogen, phosphorus, despite the availability of state and local standards for the regulation of maximum permissible concentrations pollutants in natural waterbodies for different water utilization and the rules for the acceptance of industrial wastewater into municipal and departmental sewage systems [1]. The reasons for this condition are the insufficient degree of purification on the existing wastewater treatment plants due to their deterioration, the use of old inefficient technologies.

The activities of industrial enterprises, in particular malt plants, cardboard and paper mills, include technological processes of washing and processing of raw

materials, which result in wastewater containing suspended solids, dissolved organic compounds, heavy metal ions, in particular ferum, compounds of nitrogen and phosphorus, et cetera, above concentrations and therefore need to be properly cleaned before being discharged into the natural waterbodies.

Among the technologies of wastewater treatment from ferric ions are widely used technologies of physico-chemical treatment using the following methods: chemical deposition; coagulation and flotation. These methods of watertreatment from ferum compounds are costly and are accompanied by the formation of large volumes of moisture-intensive sediments that require disposal. Sorption, ion exchange methods require the use of sorbent and ionite regeneration processes, and the electrochemical methods are energy-intensive, resulting in the formation of toxic reduction products in wastewater.

Water macrophytes are considered the promising biological objects for the treatment of wastewater from heavy metal ions, in particular ferum, nitrates and phosphates, because of their high ability to remove these contaminants. The most promising aquatic macrophyte is the plant *Lemna minor*, which can effectively remove ferum ions from water, is resistant to temperatures below 10 ° C and is a free-floating plant with one of the fastest growth rates with a doubling time every 5-6 days.

Significant contribution to the field of watertreatment from heavy metal ions has been made by such foreign scientists: Bruggemann V., Appenroth K., Kobayashi T., Marschner H., Nishizawa N. and domestic scientists I. Astrelin, A. Zapolsky. V. Maksin, L. Sabliy, V. Khoruzhiy. The questions of *Lemna minor* efficiency for wastewater treatment of ferric ions remain unresolved in such points: the influence of the specific biomass of duckweed, the duration, the initial concentration of ferric ions on the efficiency of removal of ferric ions from wastewater.

The aim of the thesis is to improve the wastewater treatment biotechnology with usage of *Lemna minor* to increase the efficiency of ferric ion removal.

Scientific novelty.

1. For the first time, the efficiency of using *L. minor* duckweed for industrial wastewater treatment from Fe^{3+} ions up to 90% as obtained with iron concentrations in treated water less than 0.3 mg/dm^3 , which meets the regulatory requirements for wastewater discharge into natural reservoirs.

2. For the first time, the rational parameters for the removal of Fe^{3+} ions from wastewater using *L. minor* were determined: duration $8 \pm 0.2 \text{ h}$; specific duckweed biomass $25 \pm 1 \text{ g/dm}^3$; load on duckweed for iron ions $0.30 \pm 0.05 \text{ mg/(g} \cdot \text{day)}$; specific rate of extraction of iron ions by duckweed $0.25 \pm 0.05 \text{ mg/(g} \cdot \text{day)}$; at a water temperature of $18\text{-}20^\circ \text{C}$, artificial lighting for 12 hours a day with an intensity of 3000 lux and an initial iron concentration of 2.0 mg/dm^3 .

3. For the first time rational parameters of malt plant wastewater treatment was established using biocenosis of immobilized microorganisms and duckweed from iron ions and nitrates at the initial concentration, respectively, up to 1.3 mg/dm^3 and up to 53 mg/dm^3 : duration – $8 \pm 0.2 \text{ hour}$; the specific value of duckweed biomass - $25 \pm 1 \text{ mg/dm}^3$, biomass of immobilized microorganisms – $2.0 \pm 0.1 \text{ mg/dm}^3$; the density of the fibrous carrier in the bioreactor is $2.4 \pm 0.1 \text{ g/dm}^3$; the degree of removal of iron ions and nitrates was, respectively, up to 40% and up to 53% at a water temperature of $18\text{-}24^\circ \text{C}$.

4. For the first time for biological wastewater treatment a rational mode of operation of a jet aerator of rotor type equipped with a ring nozzle with peripheral holes with a diameter of 12 mm with an angular velocity of 38 s^{-1} , aeration intensity of $12\text{-}14 \text{ m}^2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ is established. Degree of wastewater treatment by COD up to 40%, aggregative resistance of flakes and viability of activated sludge microorganisms, sludge index up to $90 \text{ cm}^3/\text{g}$ and reduction of energy costs.

Research methods and techniques. The study of the chemical composition (concentration of ferric ions, nitrates, nitrites, ammonium nitrogen, phosphates, HCC, dissolved oxygen) and physicochemical parameters (hydrogen index, temperature) of wastewater was determined by spectroscopy, potentiometry, titration. The study of

duckweed growth was determined by gravimetric method, microscopy. Changes in the parameters of activated sludge (activated sludge index, mixed liquor suspended solids, qualitative evaluation) were investigated by gravimetric method and microscopy.

The practical value of a thesis is as follows:

The design of the bioreactor has been developed (patent of Ukraine for utility model No. 136188), which ensures efficient sewage treatment of ferric ions.

The wastewater treatment plant biotechnology in the bioreactor with the duckweed was developed and implemented, which ensures the removal of iron and nitrate compounds as per the regulatory requirements. The technological and instrumental schemes of sewage treatment of Slavuta Malt House in the bioreactor with duckweed have been developed (the act of introduction). Cost of wastewater treatment – 1,34 UAH/m³.

The duckweed cultivation technology, its equipment and technological scheme are developed. The technology is used for wastewater treatment. Cultivation parameters were established: medium temperature 18-25 ° C, Steinberg medium, dissolved oxygen concentration 1.5-2.0 mg/dm³.

Testing showed that when the load on the duckweed in the bioreactor for ferric ions 0.30 mg/(g·dm³) the concentration of ferum in treated wastewater reached 0.8 mg/dm³, which meets the regulatory requirements. The developed biotechnology is implemented at the treatment plants of the Slavuta Malt House, which is confirmed by the act of introduction.

Personal contribution of the Ph.D. student. The dissertation was performed at the Department of Ecobiotechnology and Bioenergy of the Faculty of Biotechnology and Bioingeniring of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" and on the basis of PJSC "Slavuta Malt House". Research planning and discussion of the results was carried out jointly with the supervisor. The personal contribution of the dissertation is to conduct research on the biological treatment of wastewater from iron ions with duckweed; research on the influence of mixing modes of different constructions of aeration-rotor installation on the state of

activated sludge; preparation for publication of articles and approbation of the obtained experimental data; development and implementation of biotechnology for wastewater treatment from iron ions.

The first chapter of thesis provides an analytical review of the literature on technologies for the extraction of heavy metal ions, in particular iron. Physicochemical and biological purification methods are analyzed. The efficiency of the use of duckweed for removal of iron ions has been established. The second chapter describes the methods of analysis, and describes the experimental instalations on which the research was conducted. The third chapter describes the biological agent and its properties, provides theoretical studies of the mechanisms of heavy metal ions extraction by biological agent cells and their subsequent metabolic pathway, the influence of qualitative composition and water parameters on the efficiency of the iron ion transport process in duckweed cells. The fourth chapter presents the results of laboratory studies of the iron ions removal from the model wastewater, the efficiency of the process taking into account the influence of factors such as temperature, pH, the initial concentration of ferric ions, specific biomass of duckweed and sewage control Poninka Paper Mill factory. Chapter 5 presents the results of the semi-production research on the basis of the treatment plants of the Slavutf Malt House (industrial testing act). In the sixth chapter, technological and instrumental schemes of wastewater treatment biotechnology of Slavuta Malt House from iron ions by duckweed (introduction act) are developed and technical and economic indicators are given.

Publications. 28 scientific papers have been published on the topic of the dissertation, including 13 scientific articles, 11 of which have been published in Ukrainian scientific publications of Ukraine on technical sciences, 1 article in scientific journal registered in country-member of Organisation for Economic Co-operation and Development (Hungary); 1 - in other publications; 1 patent of Ukraine for a utility model; 14 abstracts of reports at national and international conferences.

Keywords: wastewater, iron ions, duckweed, biotechnology, treatment, cultivation, malt plant, paper mill, bioreactor, biomass, production cost

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

СТАТТІ В ФАХОВИХ ТА МІЖНАРОДНИХ ВИДАННЯХ

1. Саблій Л. А., Кононцев С. В., Коренчук М. С. Підвищення ефективності аерування мулової суміші в аеротенках шляхом використання низьконапірного аератора. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2017. Вип. 28. С. 290–295. *(Здобувачем проведено дослідження впливу аераційно-окиснювальної установки на активний мул)*
2. Саблій Л. А., Ободович О. М., Сидоренко В. В., Коренчук М. С. Дослідження можливості використання аераційно-окиснювальної установки роторного типу для біологічного очищення стічних вод. Вісник НУВГП. 2017. Вип. 77, № 1. С. 94–102. *(Здобувачем проведено дослідження зміни показника хімічного споживання кисню стічних вод, оброблених в установці)*
3. Konontcev S., Sabliy L., Kozar M., Korenchuk N. Treatment of recirculating water of industrial fish farms in phytoreactor with lemnoideae. Eastern European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Вип. 5, № 10–89. (SCOPUS) *(Здобувачем проведено аналіз очищення стічних вод від сполук азоту водними макрофітами)*
4. Кононцев С. В., Гроховська Ю. Р., Саблій Л. А., Коренчук М. С. Адаптація ряскових (Lemnoideae) до умов органічного забруднення води. Вісник Хмельницького національного університету. 2018. Вип. 259, № 2. С. 141–145. *(Здобувачем встановлено вплив показника хімічного споживання кисню на життєздатність Lemna minor)*
5. Саблій Л. А., Коренчук М. С., Кононцев С. В. Аналіз ефективності застосування роторних аераторів при очищенні води у системах з оборотним водопостачанням. Вісник КНУТД. 2018. Вип. 120, № 2. С. 56–61. *(Здобувачем встановлено придатність конструкції ротора з круглими отворами для застосування в біологічному очищенні стічних вод з активним мулом)*

6. Obodovych O., Sablii L., Sydorenko V., Korenchuk M. Application of aeration-oxidative jet-looped setup for biological wastewater treatment. *Biotechnologia Acta*. 2018. Вип. 11, № 2. С. 57–63. *(Здобувачем проведено аналіз кількості живих найпростіших та коловерток в активному мулі до та після випробування аераційно-окиснювальної установки)*
7. Саблій Л. А., Ободович О. М., Сидоренко В. В., Кононцев С. В., Коренчук М. С. Використання аераційної системи ежекторного типу для біологічного доочищення стічних вод. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2018. Вип. 22, № 1. С. 50–58. *(Здобувачем проведено аналіз ефективності альтернативних систем аерації в очисних спорудах)*
8. Саблій Л. А., Коренчук М. С., Кононцев С. В., Колтишева Д. С. Дослідження ефективності видалення іонів Феруму вищими водними рослинами. Наукові праці ВНТУ. 2018. №2. С. 5. *(Здобувачем встановлено ефективність видалення іонів Феруму від тривалості процесу очищення)*
9. Sablii L., Korenchuk M., Kozar M. The influence of nitrate on the phosphate removal from wastewater in activated sludge treatment process. *Biotechnologia Acta*. 2019. Vol. 12, № 4. С. 50–56. *(Здобувачем було встановлено вплив концентрації нітратів на ефективність видалення фосфатів рясковими у стічних водах)*
10. Sablii L., Korenchuk M., Kozar M. Using of *Lemna minor* for polluted water treatment from biogenic elements. *Biotechnologia acta*. 2019. Vol. 12, № 5. Р. 82–88. *(Здобувачем було встановлено залежність зниження концентрації нітратів від тривалості контакту з ряскою)*
11. Sablii L., Obodovich O., Sydorenko V., Korenchuk M. Increase in the efficiency of removal of iron ions from wastewater by aquatic plant “*Lemna minor*”. *Acta Periodica Technologica*. 2019. Vol. 352, issue 50. Р. 210–219. (SCOPUS) *(Здобувачем встановлено зміну концентрації іонів Феруму в очищеній стічній воді від питомої кількості біомаси та тривалості процесу очищення)*

12. Sablii L., Korenchuk M. Tertiary wastewater treatment in the bioreactor with *Lemna minor* and immobilized microorganisms. The scientific heritage. 2019. Vol. 1, № 41. С. 31–35. (Угорщина) *(Здобувачем встановлено динаміку зміни концентрації іонів Феруму в експериментальному біореакторі)*
13. Ободович О. М., Саблій Л. А., Сидоренко В. В., Коренчук М. С. Нове тепломасообмінне обладнання для інтенсифікації процесу біологічного очищення стічних вод. Енергетика та автоматика. 2017. №3 *(Здобувачем проведено дослідження впливу кутової швидкості роторів на стан активного мулу)*

ПАТЕНТИ

1. Саблій Л.А., Козар М.Ю., Кононцев С.В. Коренчук М.С., винахідники; Саблій Л.А., Козар М.Ю., Кононцев С.В. Коренчук М.С., патентовласники. Фітореактор для доочищення стічних вод. Патент України на корисну модель UA 136188. 2019 серп. 12. *(Здобувачем проведено патентний пошук найближчих аналогів, прийнято участь в оформленні заявки).*

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

1. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Аналіз біологічних методів видалення зі стічних вод важких металів. «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (26-28 жовтня 2016): матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2016. – С. 110-111.
2. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Сучасні біологічні методи очищення стічної води від іонів важких металів. «Меліорація та водокористування – сталий розвиток водогосподарського комплексу країни» (17 березня 2017): матеріали науково-практичної конференції, присвяченої 19-й річниці Університету «Україна». – Мелітополь, Мелітопольський інститут екології та соціальних технологій ВМУРоЛ «Україна», 2017.– С. 42-44.

3. Долінський А.А. Використання аераційно-окиснювальної установки роторного типу в технології біологічного очищення стічних вод. / А.А. Долінський, О.М. Ободович, Л.А. Саблій, В.В. Сидоренко, М.С. Коренчук // «Проблеми теплофізики та теплоенергетики» (23-26 травня 2017): Х міжнародна конференція.
4. Саблій Л.А., Коренчук М.С. Вплив важких металів на вихід біогазу при анаеробному зброджуванні осадів стічних вод. «Відновлювальна енергетика та енергоефективність у ХХІ столітті» (27-29 вересня 2017): матеріали ХVІІІ міжнародної науково-практичної конференції. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, Інститут відновлювальної енергетики НАНУ, 2017.– С. 710-712.
5. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Видалення іонів важких металів зі стічної води біологічними методами. Біотехнологія ХХІ століття (Київ, 21 квітня 2017): матеріали ХІ Всеукраїнської науково-практичної конференції / Міністерство освіти і науки України, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Національна академія наук України, Інститут клітинної біології та генетичної інженерії. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. – С. 120.
6. Саблій Л. А. Використання гідромеханічної системи аерації для біологічного очищення стічних вод / Л. А. Саблій, О. М. Ободович, В. В. Сидоренко, С. В. Кононцев, М. С. Коренчук / «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (26-27 жовтня 2017 р., Київ): матер. V Міжнар. наук.-практ. конф. – К.: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 2017. – С. 187–188. (*Здобувачем проведено аналіз впливу конструкції аератора на мікробіоту очисних споруд*).
7. Саблій Л.А. Пошук низькоенергетичних пристроїв для аерації стічних вод в аеротенках / Л.А. Саблій, М.С. Коренчук, О.М. Гіджеліцька // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (26-27 жовтня 2017 р.,

- Київ): матер. V Міжнар. наук.-практ. конф. – К.: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 2017.– С. 189-190. (Здобувачем проведено аналіз зміни показника хімічного споживання кисню стічних вод від тривалості очищення)
8. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Встановлення раціональних параметрів процесів біологічного очищення стічних вод картонно-паперової фабрики. «Біотехнологія XXI століття» (20 квітня 2018): матеріали XII Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – С. 111.
 9. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Вплив біомаси *Lemna minor* на кінетику очищення води від іонів Феруму. «Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості» (1-2 листопада 2018): збірник матеріалів VI Міжнародної науково-практичної конференції . – Харків: ХПІ, 2018. – С. 96-97.
 10. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Вплив гідравлічного режиму на ступінь очищення води від іонів Феруму за допомогою *Lemna minor*. «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва» (5 грудня 2018): збірник тез IV Міжнародного науково-практичного семінару. – Київ: КНУТД, 2018. – С.105-106.
 11. Коренчук, М. С. Очищення води від іонів Феруму (III) за допомогою *L. minor* при різних гідравлічних режимах / М. С. Коренчук, Л. А. Саблій // Екологічні біотехнології та біоенергетика : матеріали науково-практичного семінару, присвяченого 120-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (м. Київ, 14 грудня 2018 р.). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – С. 48–52.
 12. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Вплив біомаси на вилучення іонів Феруму з води за допомогою *Lemna minor* у проточних умовах. «Біотехнологія XXI століття» (19 квітня 2019): матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – С. 119.

13. Саблій Л. А. Застосування аераційно-окиснювальної установки роторного типу для біологічного очищення стічних вод / Л. А. Саблій, О. М. Ободович, В. В. Сидоренко, С. В. Кононцев, М. С. Коренчук / «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (14-15 листопада 2019 р., Київ): матер. VI Міжнар. наук.-практ. конф. – К.: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 2019. – С. 177–178. (*Здобувачем проведено аналіз впливу конструкції аератора на мікробіоту очисних споруд*).
14. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Використання *Letma minor* для доочищення стічних вод солодового заводу від сполук Феруму. «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (23-25 жовтня 2019): матеріали 3-ї міжнародної науково-практичної конференції. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2019. – С. 212-213.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ	30
1.1 Характерні іони важких металів в стічних водах різного походження.....	32
1.2 Вплив іонів важких металів на природні водойми	36
1.3 Методи і технології очищення стічних вод від іонів важких металів	38
1.3.1 Використання методів фізико-хімічного очищення стічних вод.....	38
1.3.2 Аналіз біологічних методів видалення іонів важких металів та проблеми їх використання	44
1.4 Обґрунтування вибору <i>Letnna minor</i> (ряски малої) в якості біологічного агента в технологіях очищення стічних вод від іонів Феруму.....	50
1.5 Недоліки використання сучасних систем аерації для біологічного очищення стічних вод	51
Висновки до розділу	52
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОПИС УСТАНОВОК.....	58
2.1 Методики та установки для проведення лабораторних досліджень щодо видалення іонів Феруму з модельних розчинів	58
2.1.1 Опис експериментальної лабораторної установки для видалення іонів Феруму з води з використанням ряскових	58
2.1.2 Методика культивування ряски.....	61
2.1.3 Методики проведення лабораторних досліджень процесу очищення стічних вод від іонів Феруму з використанням ряски.....	62
2.2 Методика і експериментальна установка для дослідження струминної аерації	64

2.3 Методика проведення напіввиробничих досліджень з очищення стічних вод від сполук Феруму з використанням біореактора з ряскою	66
2.4 Методики аналізу показників стічних вод, активного мулу, ряски.....	71
2.4.1 Методики аналізу показників фізико-хімічного складу стічних вод	71
2.4.2 Методика визначення біомаси ряски та її приросту	73
2.4.3 Методики визначення показників активного мулу	74
2.4.4 Методика статистичного аналізу отриманих експериментальних даних	74
Висновки до розділу	74
РОЗДІЛ 3 МЕХАНІЗМ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ФЕРУМУ ВИЩИМИ ВОДНИМИ РОСЛИНАМИ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ.....	76
3.1 Механізм акумуляції іонів Феруму рослинами	77
3.2. Аналіз факторів впливу на процес видалення іонів Феруму вищими водними рослинами зі стічних.....	80
Висновки до розділу	83
РОЗДІЛ 4 ВИЗНАЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ БІОТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ФЕРУМУ З ВИКОРИСТАННЯМ РЯСКОВИХ	84
4.1 Видалення іонів Феруму зі стічних вод у контактних умовах роботи біореактора з рясковими.....	85
4.1.1 Вплив тривалості процесу очищення модельних розчинів з використанням <i>Lemna minor</i> на ступінь видалення іонів Феруму.....	86
4.1.2 Вивчення впливу питомої біомаси ряски на ступінь видалення іонів Феруму з води.....	87
4.1.3 Вплив концентрації іонів Феруму в модельному розчині на ефект видалення іонів Феруму в біореакторі з рясковими.....	88

4.2 Дослідження динаміки процесу очищення модельного розчину від іонів Феруму у проточному режимі	92
4.2.1 Дослідження морфологічних ознак <i>L. minor</i> при тривалій роботі біореактора і динаміки концентрацій іонів Феруму III в очищеній воді	93
4.2.2 Визначення раціональних параметрів очищення стічних вод від іонів Феруму в проточних умовах	96
4.2.3 Встановлення величини технологічних параметрів очищення стічних вод від іонів феруму в біореакторі з рясковими в проточних умовах.....	98
4.3 Видалення іонів Феруму рясковими зі стічних вод картонно-паперової фабрики	102
4.4 Дослідження можливості і ефективності застосування струменевих аераторів для біологічного очищення стічних вод	106
4.4.1 Вплив кутової швидкості ротора струменевого аератора на активний мул при біологічному очищенні стічних вод.....	107
4.4.2 Динаміка показника ХСК міських стічних вод в експериментальній установці струменевого аератора	113
Висновки до розділу	114
РОЗДІЛ 5 ВИРОБНИЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ БІОТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД СОЛОДОВОГО ЗАВОДУ ВІД ІОНІВ ФЕРУМУ	120
5.1 Проблеми очищення стічних вод на очисних спорудах Славутського солодового заводу	120
5.2 Доочищення стічних вод солодового заводу на виробничій установці біореактора.....	127
5.2.1 Дослідження адаптації ряски в біореакторі до складу біологічно очищених стічних вод солодового заводу	127
5.2.2 Дослідження видалення іонів Феруму зі стічної води солодового заводу в біореакторі з рясковими.....	130

5.2.3 Дослідження щодо видалення нітратів зі стічних вод солодового заводу імобілізованими на волокнистих носіях мікроорганізмами.....	134
Висновки до розділу	136
РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА НОВОЇ ЕФЕКТИВНОЇ БІОТЕХНОЛОГІЇ	139
ДООЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК ФЕРУМУ ТА ЇЇ	139
ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА	139
6.1 Опис розробленої нової біотехнології доочищення стічних вод	140
6.2 Визначення конструктивних параметрів споруд для впровадження розробленої біотехнології доочищення стічних вод	146
6.2.1 Розрахунок біореактора з рясковими для доочищення стічних вод від сполук Феруму.....	146
6.2.2 Розрахунок культиватора для ряски.....	148
6.2.3 Визначення необхідної тривалості штучного освітлення.....	149
6.2.4 Розрахунок метантенка.....	150
6.3 Техніко-економічна оцінка розробленої біотехнології.....	152
Висновки до розділу	159
ВИСНОВКИ.....	161
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	164
ДОДАТКИ.....	179

ВСТУП

В Україні впродовж останніх десятиліть спостерігається погіршення якості поверхневих та підземних вод. Це екологічно небезпечне явище спричиняється скидом недостатньо очищених стічних вод, і, незважаючи на наявність державних та місцевих нормативів щодо регулювання гранично допустимих концентрацій забруднюючих речовин у водоймах різного виду водокористування та правил приймання промислових стічних вод у комунальні та відомчі каналізаційні системи, відбувається забруднення поверхневих водойм органічними речовинами, важкими металами, сполуками Нітрогену, Фосфору [1]. Причинами такого стану є недостатній ступінь очищення на існуючих очисних спорудах з причини їх зношеності, використання старих малоефективних технологій.

Діяльність промислових підприємств, зокрема солодових заводів, картонно-паперових фабрик, включає технологічні процеси промивки і обробки сировини, в результаті яких утворюються стічні води, що містять завислі речовини, розчинені органічні сполуки, іони важких металів, зокрема Феруму, сполуки Нітрогену й Фосфору, солі та ін. у концентраціях, які перевищують норми, і тому потребують належного очищення перед відведенням у природну водойму.

Серед технологій очищення стічних вод від іонів Феруму широко застосовуються технології фізико-хімічного очищення стічних вод з використанням таких методів: хімічне осадження; коагуляція і флоатація. Дані методи очищення стічних вод від сполук Феруму є дороговартісними, супроводжуються утворенням значних об'ємів вологоємких осадів, що потребують утилізації. Методи сорбції, іонного обміну потребують використання процесів регенерації сорбентів та іонітів, а електрохімічні методи є енергоємними, внаслідок їх застосування можливе утворення у стічних водах токсичних продуктів відновлення.

Перспективними біологічними об'єктами для очищення стічних вод від іонів важких металів, зокрема Феруму, нітратів та фосфатів вважаються водні макрофіти, через їх високу здатність до вилучення цих забруднень. Найперспективнішим водним макрофітом вважають рослину *Lemna minor*, яка може ефективно видаляти іони Феруму з води, стійка до температур нижче 10°C, є вільноплаваючою рослиною з одним із найшвидших темпів росту і часом подвоєння кожні 5-6 діб.

Значний внесок в галузі очищення води від іонів важких металів зроблений такими іноземними вченими: Бругеманном В., Апенротом К., Кобаяші Т., Маршнером Х., Нішизавою Н. і вітчизняними вченими Астреліним І.М., Запольським А.К., Максимом В.І., Саблій Л.А., Хоружим П.Д. Невирішеними залишаються питання ефективності використання *L. minor* для очищення стічних вод від іонів Феруму; вплив питомої біомаси ряски, тривалості, вихідної концентрації іонів Феруму на ефективність видалення іонів Феруму зі стічних вод.

Метою роботи є удосконалення біотехнології очищення стічних вод з використанням *Lemna minor* для підвищення ефективності видалення іонів Феруму.

Об'єктом досліджень є біотехнологія очищення стічних вод від іонів Феруму з використанням ряскових.

Предмет досліджень становлять процеси очищення стічних вод з використанням ряскових.

Для досягнення мети визначено наступні завдання:

1. Провести аналіз літературних джерел щодо методів і технологій очищення стічних вод від іонів важких металів, обрати перспективний біологічний агент для застосування в технології очищення стічних вод від іонів Феруму.
2. Встановити параметри культивування *L. minor* (склад поживного середовища, режим освітлення, температуру води, товщину шару ряски) для

максимально швидкого приросту її біомаси для подальшого застосування в біотехнології очищення стічних вод.

3. Встановити механізм видалення іонів Феруму вищими водними рослинами із водних розчинів та фактори які впливають на ефективність даного процесу.
4. Визначити параметри, які впливають на процес видалення іонів Феруму зі стічних вод рясковими і вибрати ті, які мають суттєвий вплив на ефективність перебігу процесу.
5. Встановити раціональні величини параметрів процесу (тривалість; освітленість; величина питомої біомаси; питома навантаження на ряску за іонами Феруму; потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму) біологічного очищення стічних вод в лабораторних умовах з використанням модельних стічних вод та стічних вод картонно-паперової фабрики в експериментальному біореакторі з рясковими.
6. Встановити можливість і ефективність використання нових конструкцій струминних аераторів для застосування у системах біологічного очищення стічних вод з активним мулом з метою економії енергетичних ресурсів.
7. Розробити технологічну і апаратурну схеми біологічного доочищення стічних вод солодового заводу від іонів Феруму.
8. Провести експериментально-виробничі дослідження з очищення стічних вод солодового заводу у біореакторі з рясковими та впровадити технологію у виробництво.

Методи та методики досліджень. Дослідження зміни показників хімічного складу (концентрації іонів Феруму, нітратів, нітритів, амонійного азоту, фосфатів, ХСК, розчиненого кисню) та фізико-хімічних параметрів (водневий показник, температура) стічних вод визначали методами спектроскопії, потенціометрії, титрування. Біомасу ряски, іммобілізованих мікроорганізмів, показники активного мулу визначали за допомогою гравіметричного методу, склад мікроорганізмів – за допомогою мікроскопування.

Наукова новизна.

1. Вперше встановлено ефективність використання ряски *L. minor* для очищення стічних вод промислових підприємств від іонів Fe^{3+} до 90 % з одержанням концентрацій Феруму в очищеній воді менше 0,3 мг/дм³, що відповідає нормативним вимогам до скиду стічних вод у природні водойми.

2. Вперше визначено раціональні параметри видалення іонів Fe^{3+} зі стічних вод за допомогою *L. minor*: тривалість $8 \pm 0,2$ год; питома біомаса ряски 25 ± 1 г/дм³; питоме навантаження на ряску за іонами Феруму q_{Fe} $0,24 \pm 0,05$ мг/(г·доба); питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими ρ $0,20 \pm 0,05$ мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму Π_{Fe} $5,0 \pm 0,3$ мг/(дм³·доба). за температури води 18-20 °С, штучного освітлення протягом 12 год на добу інтенсивністю 3000 лк і початкової концентрації Феруму 2,0 мг/дм³.

3. Вперше встановлено раціональні параметри доочищення стічних вод солодового заводу з використанням біоценозу іммобілізованих мікроорганізмів та ряскових від іонів Феруму та нітратів за початкової концентрації, відповідно, до 1,3 мг/дм³ та до 53 мг/дм³: тривалість – $8 \pm 0,2$ год; питома величина біомаси ряски – 25 ± 1 мг/дм³, біомаси іммобілізованих мікроорганізмів – $2,0 \pm 0,1$ мг/дм³; щільність волокнистого носія в біореакторі – $2,4 \pm 0,1$ г/дм³; ступінь видалення іонів Феруму та нітратів становила, відповідно, до 40 % та до 53 % за температури води 18-24 °С.

4. Вперше для біологічного очищення стічних вод встановлено раціональний режим роботи струминного аератора роторного типу, оснащеного кільцевою насадкою з периферійними отворами діаметром 12 мм з кутовою швидкістю 38 с⁻¹, що забезпечує збільшення ступеня очищення стічних вод за ХСК до 40 %, агрегативну стійкість пластівців і життєздатність мікроорганізмів активного мулу, муловий індекс до 90 см³/г та зниження енергетичних витрат.

Особистий внесок дисертанта. Дисертаційна робота виконана на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики факультету біотехнології та біоінженерії Національного технічного університету України «Київський політехнічний

інститут імені Ігоря Сікорського» та на базі ПАТ «Славутський солодовий завод». Планування досліджень та обговорення результатів проводили спільно з науковим керівником. Особистий внесок дисертанта полягає у проведенні досліджень з біологічного очищення стічних вод від іонів Феруму за допомогою ряскових; досліджень з впливу режимів перемішування різних конструкцій аераційно-роторної установки на стан активного мулу; підготовки до публікацій статей та апробацій отриманих експериментальних даних; розробці і впровадженні біотехнології очищення стічних вод від іонів Феруму.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, наведені в дисертації, доповідались на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: IV Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, Україна 26-28 жовтня 2016); Науково-практична конференція «Меліорація та водокористування. Сталий розвиток водогосподарського комплексу країни» (Мелітополь, Україна, 17 березня 2017); X Міжнародна конференція «Проблеми теплофізики та теплоенергетики» (Київ, Україна, 23-26 травня 2017); XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (Київ, Україна, 27-29 вересня 2017); XI всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI століття» (Київ, Україна, 21 квітня 2017); «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (Львів, Україна, 18-20 жовтня 2017); V Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти.» (Київ, Україна 26-27 жовтня 2017); XII Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI століття» (Київ, Україна, 20 квітня 2018); VI Міжнародна науково-практична конференція «Хімія, Біо- і Нанотехнології, Екологія та Економіка в Харчовій та Косметичній Промисловості» (Харків, Україна, 1-2 листопада 2018); IV Міжнародний науково-практичний семінар «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва» (Київ, Україна, 5 грудня 2018); Науково-

практичний семінар присвячений 120-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського «Екологічні біотехнології та біоенергетика» (Київ, Україна, 14 грудня 2018); XIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Біотехнологія XXI століття» (Київ, Україна, 19 квітня 2019); VI Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти (14-15 листопада 2019 р., Київ); III Міжнародна науково-практична конференція «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (23-25 жовтня 2019).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 28 наукових праць, в тому числі: 13 наукових статей, з яких 11 опубліковані в українських наукових виданнях України з технічних наук, 1 стаття у періодичному науковому фаховому виданні держави, яка входить до Організації економічного співробітництва та розвитку та Європейського Союзу (Угорщина), 1 – в інших виданнях; 1 патент України на корисну модель; 14 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура дисертації. Дисертація обсягом 198 сторінок складається з: вступу; 6 розділів, які містять 39 рисунків, 21 таблицю; 50 формул; загальних висновків; списку використаних джерел та 9 додатків.

Практична цінність дисертаційної роботи полягає у наступному:

Розроблено конструкцію біореактора (патент України на корисну модель № 136188), який забезпечує ефективне очищення стічних вод від іонів Феруму.

Розроблена і впроваджена біотехнологія доочищення стічних вод солодового заводу у біореакторі з рясковими, що забезпечує видалення сполук Феруму і нітратів до нормативних вимог. Розроблена технологічна та апаратурна схеми доочищення стічних вод Славутського солодового заводу в біореакторі з рясковими (акт впровадження). Собівартість доочищення 1 м³ стічних вод – 1,34 грн.

Розроблено технологію культивування ряскових, її апаратурну та технологічну схеми. Ряска використовується для очищення стічних вод.

Культивування здійснюється на середовищі Штейнберга за таких параметрів: температура середовища 18-25°C; концентрація розчиненого кисню 1,5-2,0 мг/дм³.

Встановлено раціональне питоме навантаження на ряску за іонами Феруму 0,24±0,05 мг/(г·доба), швидкість видалення іонів Феруму – 0,20±0,05 мг/(г·доба), потужність біореактора щодо видалення 5,0±0,3 мг/(дм³·доба), які дозволяють розрахувати технологічні і конструктивні параметри біореактора для різних витрат стічних вод і вихідних концентрацій іонів Феруму.

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес для студентів спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» в дисциплінах «Біотехнології очищення води» та «Екобіотехнологія».

Подяки. Висловлюю подяку науковому керівнику, професору, д.т.н. Саблій Ларисі Андріївні за всебічну допомогу, настанови, поради та супровід роботи від вибору теми і до захисту; професору, д.х.н. Максіну Віктору Івановичу за поради у виборі методик аналізу; співробітникам Інституту технічної теплофізики, зокрема с.н.с., д.т.н. Ободовичу Олександр Миколайовичу та к.т.н. Сидоренку Віталію Володимировичу, за можливість проведення досліджень зі струминної аерації; доценту, д.т.н. Кононцеву Сергію Вікторовичу за практичну допомогу у виготовленні експериментальних установок біореакторів; Кравченко Світлані Іванівні за організацію заходів для проведення виробничих досліджень на Славутському солодовому заводі.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Протягом останніх десятиліть стан поверхневих вод України погіршується, особливо в промислових регіонах. Існуюче становище можна пояснити застарілими системами очищення промислових та господарсько-побутових стічних вод, які призводять до надходження неналежно очищених стоків у поверхневі води, що відбивається негативними наслідками на біоценозах водойми та прилеглих територій.

Для оцінки необхідного ступеня очищення стічних вод від іонів важких металів у водоймах господарсько-побутового призначення застосовують показники ГДК (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Гранично допустимі концентрації іонів металів у воді водойм
господарсько-побутового призначення [2]

Метал	Концентрація іонів, мг/дм ³	Метал	Концентрація іонів, мг/дм ³
Ферум	0,3	Купрум	1,0
Кадмій	0,001	Хром (III)	0,5
Кобальт	0,1	Хром (VI)	0,05
Манган	0,1	Цинк	1,0
Нікель	0,1	Молибден	0,07

Довготривалий скид недостатньо очищених стічних вод у поверхневі водойми відображається у перевищенні показників ГДК. Станом на 2018 рік середні перевищення концентрацій іонів Феруму в басейні річки Дунай в середньому складають 5-6 ГДК, максимальні – 10-18 ГДК; іонів Купруму в середньому – 9-10 ГДК, максимальні – 53-62 ГДК; Хрому шестивалентного в середньому – 8-9 ГДК, максимальні – 12-23 ГДК [3].

В річках Горинь в районі смт. Оржів, Устя (м. Рівне), Унава (вище м. Фастів), Хорол (м. Миргород) значення концентрацій іонів Купруму перевищує максимальні значення ГДК у 32-58 разів, іонів Феруму в 5,9 разів. Річка Горинь відноситься до суббасейну Прип'яті, річний скид металів в який становить: Феруму - 1,98 т; Купруму – 0,12 т [4].

В річках Случ (міста Новоград-Волинський, Старокостянтинів), Уборть, Ірша, Ворскла (м. Кобеляки), Самара, Вовча відмічено підвищення концентрацій іонів Цинку. Максимальні концентрації іонів Цинку сягали рівня високого забруднення і знаходились у межах 10-19 ГДК [3].

Стабільно високими залишаються концентрації іонів Мангану. Середні та максимальні концентрації зафіксовано у воді річок Случ, Ірша, Удай, Псел, Хорол, Ворскла; їх величина досягала від 23 до 58 ГДК, відповідно до вимог якості води водойм господарсько-побутового призначення [3].

Води річки Дністер забруднені іонами Купруму, шестивалентного Хрому, Феруму. Середні і максимальні річні концентрації іонів Купруму змінювались у межах 1-19 ГДК і 3-38 ГДК, відповідно. Найбільший рівень забруднення сполуками Купруму зафіксовано у районі м. Галич [3]

Перевищення ГДК у воді річки Дніпро за іонами Феруму становило в 1,5 рази; Мангану – 3,7 разів; Купруму – 4,9 разів; Хрому VI – 4,2 рази.

В річці Південний Буг перевищення ГДК становить для Феруму - 5,9 разів, Купруму - 8,4 рази, Хрому VI - 4,8 рази. Загальне річне надходження Феруму у водойму, виражене в тоннах, становить 3,40; Купруму – 0,08; Хрому VI – 0,07 [4].

Отже, значні перевищення ГДК іонів важких металів, зокрема Феруму, у поверхневих водоймах, вказують на проблему недостатнього очищення промислових та господарсько-побутових стічних вод.

1.1 Характерні іони важких металів в стічних водах різного походження

Технологічні процеси на промислових підприємствах включають застосування сировини різноманітного складу для виробництва продукції. В результаті утворюється сукупність відходів, зокрема стічні води, забруднені речовинами, які надходять з різних стадій промислового виробництва.

Джерела надходження різних іонів важких металів в стічні води можуть бути такі: спалювання вугілля – Se, As, Zn, Hg, V, Fe; кольорова металургія – Se, As, Sb, Cu, Ag, Sr, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Mo, W, Co, Ni; лакофарбова промисловість – Cu, Se, Sb, Sr, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, V, Fe, Cr, Mo, W, Co; гальванічне виробництво – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Cr, Ni; поліграфія – Se, As, Zn, Hg, Fe, Pb, V, Co, Ni; електротехнічні виробництва (виготовлення акумуляторів) – Cu, Ag, Sr, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Ni, Zi; текстильна промисловість – Se, Sb, Sn, Pb, V, Cr, Wi; виробництво скла – Se, As, Sb, Ag, Zn, Cd, Pb, V, Sr, Co; побутове сміття і господарсько-побутові стічні води – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Fe, Sn, Pb, Si, Cr, Mo; хімічна обробка рослин – As, Cu, Zn, Pb, Co, Hg, F, B, Sn, Bi; фосфорні мінеральні добрива – Sr, F, Pb, Cu, U, As [5–7].

У гальванічному виробництві використовують як сировину велику кількість кольорових металів у процесах цинкування, нікелювання, хромування, міднення, кадміювання, сріблення, золочення. Показники стічних вод відрізняються на різних етапах виробництва: розчини та промивні води, які містять ціаністі сполуки; кислі та лужні води з допоміжних робіт знежирення та травлення (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2

Характеристика показників стічних вод гальванічних підприємств [8]

Показник забруднення	Ціановмісні стічні води	Хромовмісні стічні води	Стічні води від операцій знежирення та травлення
pH	7-9,5	3-6	5-11
Завислі речовини, мг/дм ³	100-400	50-200	300-3500
Хлориди, мг/дм ³	<50	<50	100-700
Сульфати, мг/дм ³	<100	500-200	100-800
Важкі метали, мг/дм ³	5-80	50-100	10-200

Стічні води сірникових фабрик суттєво забруднені іонами важких металів (таблиця 1.3). Стічні води утворюються у результаті технологічних процесів приготування фосфорної та запалювальної мас сірників, промивки кульових млинів, тощо. Важкі метали присутні у залишках фарб, хімічних добавок для регулювання горіння сірників, тощо [5].

Таблиця 1.3

Склад стічних вод сірникової фабрики

Показник забруднення	Одиниця вимірювання	Забруднена вода
pH	-	7,5
ХСК	мгО ₂ /дм ³	220-450
БСК ₅	мгО ₂ /дм ³	100-120
Завислі речовини	мг/дм ³	270-400
ClO ₃ ⁻	мг/дм ³	700-1350
Zn ²⁺	мг/дм ³	33,8-50
Хром шестивалентний (CrO ₄ ²⁻)	мг/дм ³	30-50
Fe ³⁺	мг/дм ³	20-40

До підприємств електротехнічної промисловості належать заводи електромашинобудування, апаратобудування, виробництва трансформаторів,

конденсаторів, хімічних джерел струму та електроізоляційних матеріалів. Характеристики стічних вод наведено у таблиці 1.4.

Стічні води вищевказаних гальванічних заводів, сірникових фабрик, підприємств з виробництва кислотних акумуляторів містять високі концентрації іонів важких металів. Міські стічні води, які є сумішшю господарсько-побутових стічних вод та попередньо очищених промислових стічних вод, які відповідають вимогам скиду в каналізаційні мережі міста, з концентрацією іонів Феруму до $1,0 \text{ мг/дм}^3$ достатньо ефективно очищаються на спорудах біологічного очищення (аеротенках) за рахунок сорбції іонів металів активним мулом [9].

Таблиця 1.4

Характеристика стічної води підприємств з виробництва кислотних акумуляторів [7]

Показник забруднення	Значення
pH	1-7,2
Завислі речовини, мг/дм^3	60-220
Сульфати, мг/дм^3	3000
Залізо загальне, мг/дм^3	30
Плюмбум, мг/дм^3	230
Фтор, мг/дм^3	0-1
БСК ₅ , $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	30

Однак, господарсько-побутові стічні води можуть містити іони важких металів у концентраціях до $4,0 \text{ мг/дм}^3$ [10]. Також, концентрації іонів Феруму у кілька міліграмів на 1 дм^3 містяться в стічних водах солодових заводів (таблиця 1.5), картонно-паперових фабрик (таблиця 1.6). Інші джерела надходження іонів Феруму в стічні води – це використання на промислових підприємствах води з підземних джерел з високим вмістом Феруму; скид у стічні води оборотної води з систем опалення; дощовий стік.

Таблиця 1.5

Характеристика стічних вод солодового заводу

Показник забруднення	Значення
pH	6,8-7,2
ХСК, мгО ₂ /дм ³	2850 (2100-3100)
БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	1000-1500
Завислі речовини, мг/дм ³	170-340
Мінералізація, мг/дм ³	1900-2300
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	25,0-40,0
NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	0,080
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	40-80
Fe _{заг} , мг/дм ³	1,0-4,0

В окремих випадках іони Феруму надходять у стічні води разом із залізовмісними коагулянтами, які використовуються на очисних спорудах для збільшення ефективності очищення стічних вод від окремих забруднюючих речовин, наприклад, фосфатів.

Таблиця 1.6

Характеристика стічних вод картонно-паперової фабрики [11]

Показники	Середня величина
pH	6,55
Завислі речовини, мг/дм ³	1000
ХСК, мгО ₂ /дм ³	1000
БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	650
Азот амонійний, мг/дм ³	1,2
Нітрити, мг/дм ³	0,038
Нітрати, мг/дм ³	12
Фосфати, мг/дм ³	6,5
Сульфати, мг/дм ³	69
Сульфіди, мг/дм ³	9,0
Залізо загальне, мг/дм ³	2,0

Отже, джерелами надходження іонів важких металів, зокрема Феруму, у природні водойми є промислові підприємства, на яких використовують хімічні матеріали та сировину, які містять іони важких металів, для виробництва продукції, а також підприємства, на яких іони важких металів потрапляють у стічні води опосередковано.

1.2 Вплив іонів важких металів на природні водойми

Іони важких металів містяться у воді природних водойм у розчиненій та нерозчиненій формах, можуть бути сорбованими і акумульованими фітопланктоном, адсорбованими на поверхні донних відкладень або завислих частинок у товщі води [6]. На розчинність сполук металів у воді можуть впливати гідробіонти. Наприклад, у зимовий період концентрації сполук Купруму у воді максимальні, а влітку – мінімальні, що пов'язано з приростом біомаси гідробіонтів у водоймі. При розкладанні відмерлої біомаси іони важких металів осаджуються на дно водойми і накопичуються у донних відкладеннях [6, 12].

Наявні низькі концентрації іонів важких металів у воді не завжди свідчать про чистоту водойми. Наприклад, в дослідженні індійських вчених продемонстровано, що значна кількість важких металів знаходиться в донних відкладеннях у вигляді гідроксидів [5].

При оцінці властивості екосистеми протидіяти зовнішньому токсичному впливу прийнято говорити про буферну ємність системи. Стійкість водного середовища до впливу іонів важких металів пояснюється комплексоутворенням з органічними речовинами. При цьому концентрація іонів важких металів не змінюється, проте знижується їх токсичність [13, 14]. Комплексоутворення – найважливіший абіотичний фактор зниження токсичності важких металів у воді.

Іони Zn^{2+} , Hg^{2+} і Cd^{2+} навіть у малих концентраціях впливають на морфологічні та фізіолого-біохімічні показники риб. При цьому помічено зниження імунітету, зміну поведінки, темпів зростання і вгодованості,

активності травних ферментів, ефективності асиміляції їжі, а також стану вуглеводневого обміну [15, 16]. Накопичення Hg^{2+} чинить ембріотоксичні, тератогенні, мутагенні і гонадотоксичні впливи, викликає порушення ліпідного, білкового та пептидного обмінів. У водних безхребетних Zn^{2+} , Hg^{2+} і Cd^{2+} змінюють морфологічні і фізіологічні параметри (швидкість росту, плавання, споживання їжі, інтенсивність дихання, плодючість) [17]. Основними шляхами накопичення іонів важких металів в організмі риб є потрапляння їх з їжею [18]. В організмах фільтруючих тварин накопичення відбувається з води. У безхребетних тварин має місце сорбція іонів важких металів з води на поверхні тіла [19].

У природних водах вміст іонів Феруму коливається від 0,01 до 26 мг/дм³ [20]. Крім того, Ферум міститься в стічних водах нафтохімічних, хімічних, металургійних, машинобудівних, текстильних, фармацевтичних та інших виробництв. При вмісті Феруму більше 10 мг/дм³ вода набуває жовто-бурого кольору [20]. При русі такої води по трубопроводах на їх внутрішніх поверхнях відкладаються сполуки Феруму, і розвиваються залізобактерії, зменшуючи переріз трубопроводу.

У водоймах ГДК солей Феруму в перерахунку на Fe^{2+} становить 0,3 мг/дм³. У той же час, в деяких виробництвах технічна вода і вода, що знаходиться в обороті, не повинні містити сполук Феруму більше ніж 0,05 мг/дм³, наприклад, у виробництвах електроніки, напівпровідників, нейлону, целофану, шовку, тощо. [21].

Збільшення вмісту іонів важких металів і, зокрема, Феруму окрім деструктивного впливу на біоценоз поверхневих водойм, ґрунтових вод і прилеглих територій, ускладнює подальшу водопідготовку питної та технічної води.

1.3 Методи і технології очищення стічних вод від іонів важких металів

Серед усіх методів очищення стічних вод від іонів важких металів найбільш поширеними є фізико-хімічні [22]. Серед них найпростішими на практиці є методи хімічного осадження, проте для них характерні високі експлуатаційні витрати та часте утворення великої кількості токсичних осадів. Такі методи дозволяють в один або декілька етапів вилучити іони важких металів з води [23].

До фізико-хімічних методів, які використовують для видалення іонів важких металів, відносять наступні: хімічне осадження, сорбція, іонний обмін, електрохімічні методи, зворотній осмос [9, 22, 24, 25].

Біологічні методи видалення іонів важких металів із стічних вод мають певні обмеження в застосуванні [26]. Такими обмеженнями є кількість необхідних органічних, макро- та мікроелементів в складі стічних вод для забезпечення життєдіяльності біологічних агентів та високі концентрації токсичних речовин, які спричиняють загибель живих організмів - біологічних агентів [27].

1.3.1 Використання методів фізико-хімічного очищення стічних вод

Для очищення невеликих кількостей стічних вод від іонів важких металів запропоновано використання мембранних технологій, що дозволяють знизити концентрації іонів важких металів до нормативних показників. Однак ефективність видалення іонів важких металів із води відрізняється для різних металів. Так, найбільш ефективний метод зворотнього осмосу дозволяє видалити з води більше 90% таких металів, як Ферум і Арсен [28]. Також необхідно відзначити, що при використанні мембран для очищення води від розчинених сполук важких металів відбувається осадження домішок на активному шарі мембрани, видалення яких або неможливе, або пов'язане з високими енергетичними і матеріальними витратами [29]. В результаті знижується

кількість відкритих пор мембрани, і, як наслідок, погіршуються експлуатаційні характеристики системи очищення в цілому.

В якості реагентів для видалення зі стічних вод іонів важких металів методом хімічного осадження використовують гідроксиди кальцію та натрію, карбонат або сульфід натрію [22].

Широко застосовують метод осадження гідрооксидом кальцію. Осадження металів відбувається у вигляді гідроксидів. Для ефективного осадження необхідно контролювати рН водного середовища. Значення рН залежать від природи металів, концентрації їх у розчині, температури, вмісту у воді домішок [22, 26].

Очищення від сполук Купруму, Цинку, Плюмбуму, Нікелю, Кобальту, Кадмію можливе при обробці кислих вод оксидом кальцію і гідроксидом натрію. Іони зазначених важких металів, що містяться в стоках, зв'язуються у важкорозчинні сполуки. Склад солей залежить від рН середовища. Так, при рН 7 осідає гідроксид-сульфат цинку складу $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, а при підвищенні рН до 8,8 складу осаду відповідає формула $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{Zn}(\text{OH})_2$ [30].

При обробці стоків, що містять солі Цинку, гідроксидом натрію дозування реагенту необхідно проводити при жорсткому контролі показника рН оброблюваного стоку для того, щоб перешкодити розчиненню амфотерних гідроксидів. Виділення катіонів Zn^{2+} лугами засноване на їх перетворенні у важкорозчинні гідроксиди цинку [31]. Виділення діоксиду карбону в результаті осадження содою веде до того, що бульбашки газу обволікають частинки осаду і флотують їх, призводячи до небажаного спливання частини осаду у відстійниках. Газ необхідно видаляти продувкою повітрям після досягнення рН 4,5.

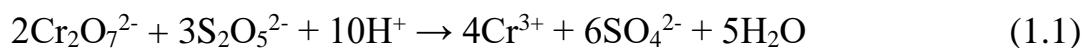
До недоліків використання як реагентів їдкого натру й соди слід віднести також їх відносно високу вартість, необхідність подальшої нейтралізації стічних вод.

З огляду того, що в стічних водах зазвичай містяться катіони декількох металів, застосування для видалення кожного з них окремого осаджуючого реагенту важко здійснити практично. Тому стічну воду обробляють зазвичай одним реагентом – гідроксидом кальцію (вапняним молоком). За такої обробки відбувається одночасне осадження катіонів важких металів у вигляді гідроксосолей, гідроксидів і карбонатів. Встановлено, що при спільному осадженні декількох металів досягаються кращі результати, ніж при осадженні кожного з металів окремо. Це пов'язано з утворенням змішаних кристалів і адсорбцією іонів металів на поверхні твердої фази [32].

Оскільки гідроксиди важких металів (Феруму, Купруму, Цинку) утворюють стійкі колоїдні системи, для інтенсифікації процесу їх осадження в стічні води необхідно додатково вводити коагулянти і флокулянти. Для прискорення процесу коагуляції використовують флокулянти, в основному поліакриламід (ПАА). Додавання ПАА в кількості 0,01% від маси сухої речовини прискорює осадження гідроксидів металів в 2-3 рази [32, 33].

Недоліком методу хімічного осадження є утворення великої кількості осаду високої вологості, що потребують значних витрат енергії і коштів на їх зневоднення та утилізацію.

Для осадження шестивалентного Хрому гідроксидом натрію та зниження його токсичності необхідно відновлення до тривалентної форми. Для цього стічні води обробляють розчином піросульфіту натрію [34, 35]:



Недоліками хімічних методів є необхідність дозування дороговартісних реагентів, вторинне забруднення очищеної води продуктами реакцій (утворення нових розчинених сполук, дрібнодисперсних частинок зависі, газів, зміна рН тощо), необхідність подальшого очищення стічних вод, коригування рН, утворення великих об'ємів осадів, які потребують складних і дороговартісних методів утилізації. Для досягнення високої ефективності хімічного очищення стічних вод в них повинні бути відсутні органічні речовини, які збільшуватимуть

витрати хімічних речовин. Необхідно жорстко контролювати показник рН, від якого залежить розчинність сполук, утворених внаслідок реакції іонів металів з реагентом-осаджувачем [5]. Використані реагенти додатково забруднюють воду іонами, наприклад сульфатами, хлоридами, збільшуючи її мінералізацію, змінюють показник рН в кислу або лужну сторони [36].

Для очищення від іонів важких металів стічних вод з низьким вмістом органічних речовин, наприклад, гальванічних підприємств, використовують сорбційні та іонообмінні методи [38]. При використанні для стічних вод від сполук металів утворюються елюати, які необхідно знежкоджувати. Метод ускладнюється регенерацією іонообмінних матеріалів з використанням хімічних матеріалів. [31, 37]_[кн1].

Відоме флотаційне видалення із стічних вод іонів важких металів з додаванням лаурил-сульфату натрію [39]. Флотація забезпечує високий ефект видалення з води сполук металів, високу швидкість перебігу процесу, але є дороговартісним методом, в результаті утворюється значна кількість флотошламу високої вологості, що потребує великих енергетичних, матеріальних і грошових витрат на утилізацію.

Метод комплексоутворення з гуміновими кислотами полягає в утворенні хелатного комплексу металу та його подальшій коагуляції-флотації з PolyDADMAC (полідіалілметиламонію хлорид). [40]. Метод дозволяє досягнути ефективності видалення Zn^{2+} та Pb^{2+} до 90%, але є дороговартісним.

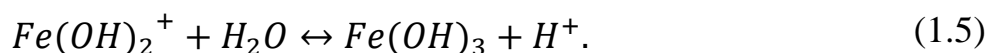
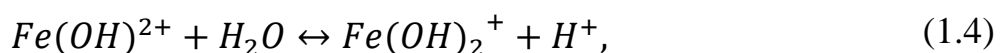
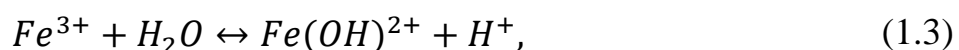
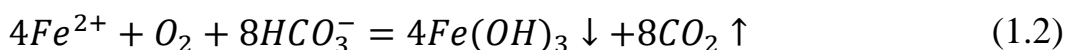
Для очищення стічних вод від іонів важких металів застосовують такі електрохімічні методи: електрофлотація та електрокоагуляція-флотація; електрохімічне окиснення й відновлення; електролітичне виділення металів зі стічних вод та осадів; електроекстракція; електродіаліз та інші [41]. Перевагами таких методів порівняно з хімічними є зменшення або виключення витрат хімічних реагентів, менші об'єми осадів, можливість знезаражуючої та коагулюючої дії. При використанні електрохімічних методів не спостерігається підвищення мінералізації води. До недоліків можна віднести високі витрати

електроенергії, необхідність у матеріалі електродів через їх розчинення при використанні методів електрокоагуляції та електрокоагуляції-флотації, пасивація електродів, неможливість використання для стічних вод, які містять органічні речовини, можливе утворення токсичних продуктів відновлення.

Вищеперераховані методи електрохімічного очищення не можуть бути окремо використані для видалення іонів важких металів у стічних водах, які містять високі концентрації різноманітних хімічних речовин, зокрема органічних, тому потрібно електрохімічні методи комбінувати з методами хімічного осадження, коагуляції, флотації, що збільшує вартість очищення стічних вод.

Для очищення підземних вод від сполук Феруму в системах водопостачання використовують методи знезалізнення: спрощена аерація; окиснення озоном або хлором; хімічне осадження; електродіаліз; адсорбція; зворотній осмос; іонний обмін [42].

В процесі аерації відбувається окиснення двовалентного Феруму в тривалентне киснем повітря, яким насичується вода. В присутності гідрокарбонатних іонів у воді відбувається окиснення двовалентного Феруму і гідроліз тривалентного Феруму за рівняннями:



На окиснення 1 мг двовалентного Феруму витрачається 0,143 мг кисню. Для забезпечення високої швидкості хімічної реакції вміст кисню у воді має бути 0,5-0,9 мг на 1 мг Феруму. Для ефективного перебігу процесу аерації з окисненням Феруму (II) вода має відповідати наступним критеріям: рН не менше 6,7, лужність – не менше 1ммоль/дм³, вміст вуглекислоти – не більше 80 мг/дм³, сірководню до 1 мг/дм³, перманганатну окиснюваність – не більше 7 мг/дм³[42].

Після аерування необхідно відокремити осад гідроксиду Феруму. Для цієї мети використовують процеси відстоювання і фільтрування. Осад гідроксиду Феруму можна використовувати для приготування фарб або для очищення газів від сірководню. В процесі осадження сполук Феруму відбувається ущільнення осаду гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до гематиту Fe_2O_3 [43].

Метод аерації використовується у комбінації з фільтруванням, внаслідок повільного осадження дрібнодисперсного гідроксиду Феруму. Для прискорення процесу осадження бажано додавати коагулянти або використовувати патронний фільтр з порами до 5 мкм. Використання методу аерації не дозволяє окиснити Ферум зв'язаний з органічними сполуками, тому для одержання питної води у відповідності до вимог за концентрацією феруму менше 0,2 мг/дм³ потрібно застосовувати інші фізико-хімічні методи [44].

Для очищення підземних вод від двохвалентного Феруму можна використовувати метод хімічного окиснення такими реагентами-окисниками: хлор; хлорат кальцію (хлорне вапно); перманганат калію; озон та ін. [44].

На окиснення 1 мг двовалентного Феруму витрачається 0,64 мг активного хлору. У разі використання хлорату кальцію його використовують у вигляді 1-2% розчину, який дозують безпосередньо у воду [44]. Якщо Ферум міститься у воді у вигляді органічних сполук або колоїдних частинок, застосовують озонування. При цьому на 1 масову частину Феруму потрібно 1 масову частину озону [45].

Отже, методи хімічного окиснення потребують постійної підведення у воду хімічних реагентів. Метод аерації непридатний для глибокого очищення стічних вод від іонів важких металів. Для глибокого очищення стічних вод від іонів важких металів застосовують дорогі мембранні, сорбційні та іонообмінні методи. Використання електрохімічних методів очищення стічних вод пов'язане високими витратами електроенергії.

1.3.2 Аналіз біологічних методів видалення іонів важких металів та проблеми їх використання

Сьогодні запропоновано ряд біологічних методів очищення міських стічних вод від іонів важких металів, які надходять зі стічними водами промислових підприємств.

Біологічні методи очищення можна розглядати як альтернативу використанню хімічних для діяльності ферментів. У водоростей є спеціальні транспортні системи, що відповідають за проникнення металів як в катіонній, так і в аніонній формі в цитоплазму клітини. Мікроорганізми планктону можуть накопичувати в своєму тілі сполуки Купруму в концентраціях, що перевищують їх концентрацію у воді у 9000 разів, сполуки плюмбуму - у 12000 разів, кобальту - у 16000 разів [46]. Висока аккумулятивна здатність водоростей по відношенню до важких металів створює перспективи їх використання для очищення стічних вод. Ефект очищення може досягати 95% .

Перспективним є метод біосорбції, який заснований на накопиченні іонів важких металів мікроорганізмами. Для методу придатні мікроорганізми різних таксономічних груп, котрі можна легко культивувати або які є відходами різних біотехнологічних виробництв. Для вилучення іонів металів можуть бути застосовані такі мікроорганізми, як, наприклад: тіобацили, здатні вилучати з розчину іони Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ag^{+} , Au^{3+} ; дріжджі *Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Rhodotorula mucilaginosa* - Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ; міцеліальні гриби *Aspergillus* - Co^{2+} , Ra^{2+} [47]. Проте, для здійснення методу необхідне забезпечення потрібною кількістю мікроорганізмів водоочисної станції для безперервної роботи очисних споруд, що ускладнюється при віддаленому розташуванні біотехнологічного виробництва від станції. Можливим вирішенням цієї проблеми є культивування потрібних мікроорганізмів безпосередньо на станції для забезпечення в очисних спорудах високої концентрації мікроорганізмів, що ускладнюється необхідністю великих

об'ємів культиваторів, значних енергетичних і матеріальних витрат на їх експлуатацію. Виникають труднощі і з відокремленням очищеної води від мікроорганізмів[9].

Науковцями [48] запропоновано метод сорбції іонів важких металів із стічної води попередньо обробленим біоматеріалом з неживої біомаси дріжджів, яка відбувається за рахунок заряджених функціональних груп на поверхні клітинної стінки та мембрани. Процес сорбції відбувається досить швидко і триває від декількох хвилин до декількох годин [48]. До недоліку методу можна віднести великі витрати біомаси сорбенту, які можуть сягати кількох грамів на 1 м³ стічних вод. При розробці технології потрібно забезпечити додаткові процеси для попередньої підготовки біосорбентів, що збільшує економічні витрати на водоочищення [49].

Для видалення іонів важких металів з води у природних водоймах застосовується фітоекстракція водними мікро- та макрофітами. Фітоекстракцією видаляють більшість дво- та тривалентних металів, зокрема: Fe³⁺; Cr³⁺ [50, 51]. Як недоліки можна відмітити такі: наявність граничних концентрацій іонів важких металів, за яких біологічний агент зберігає життєздатність; довготривалість процесу очищення (3-10 діб) і невисокий ефект очищення – до 60%.

Запропоновано спосіб [52, 53] видалення іонів важких металів із водних розчинів з використанням водних макрофітів, а саме водного гіацинту (*Eichhornia Crassipes*) як рослини-акумулятора важких металів. Досліджували видалення таких металів, як Купрум, Плюмбум, Кадмій та Цинк у лабораторних умовах. Було використано талу снігову воду з додаванням солей важких металів. В результаті 10-ти добового процесу вилучення іонів важких металів відбувалось значне зниження їх концентрації в 4-8 разів. Автори [53] зауважують, що теоретично за 3-4 тижні, що є тривалим терміном, відбувається очищення води до 90%. Спостерігали незначне накопичення металів в зеленій масі рослини, а більше всього - в кореневищі (таблиця 1.7).

Таблиця 1.7

Ефективність вилучення іонів важких металів із води протягом 10 діб [53]

Визначуваний елемент	Вихідна вода, мг/дм ³	Контроль, мг/дм ³	Після очищення <i>Eichhornia Crassipes</i> , мг/дм ³
Zn	16,8±0,9	16,4±0,9	3,1±0,5
Cd	0,11±0,04	0,11±0,04	0,018±0,03
Pb	0,76±0,09	0,72±0,09	0,18±0,02
Cu	25,7±1,2	26,0±1,2	3,0±0,2

Водний гіацинт зростає за високої температури води від 20°C, що ускладнює його застосування у помірних широтах в холодну пору року, тому необхідно залучати додаткові заходи з опалення та утеплення споруд.

В роботі [50] спостерігали видалення іонів важких металів з використанням *L. minor* з озерної води за тривалості контакту – 360 годин. Відсоток видалення металів (при початковій концентрації 1-1,2 мг/дм³ кожного з металів) представлений у таблиці 1.8.

Таблиця 1.8

Ефективність вилучення іонів важких металів із води протягом 15 діб за допомогою *L. minor* [50]

Іон металу	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Pb ²⁺
% видалення іонів металу з води	78,47	97,56	95,20	90,41	96,94	98,55

В роботі [54] проведено комплексне випробовування багатьох видів водних макрофітів, зокрема, *Lemna minor*, *Lemna trisulca*, *Hydrocharis morsus-ranae*, *Utricularia vulgaris*, *Ceratophyllum demersum* за концентрації Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ - 2 мг/дм³. В результаті трьохтижневого очищення було отримано ефект вилучення іонів важких металів - 60-70%.

Дослідження щодо вилучення іонів важких металів з модельних розчинів коренями столової гірчиці *Brassica juncea* показало високі ефекти видалення йонів Pb^{2+} - до 75% за початкової їх концентрації 6 мг/дм³ протягом 4 діб, а також Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} - до 85% за такої ж початкової концентрації [52]. Незважаючи на доволі високу ефективність процесу очищення модельних розчинів від іонів важких металів з використанням столової гірчиці, ця рослина не є водним макрофітом, тому важко реалізувати її потенціал у виробничих масштабах. Складним буде також заміна біомаси рослин.

Відомі дослідження з підвищення ефективності сорбції металів активним мулом, який попередньо обробляли ультразвуком. Внаслідок подрібнення пластівців активного мулу та збільшення розчинення органічних речовин, що призводило до їх взаємодії з іонами важких металів та утворення комплексних сполук, спостерігали зростання ступеня вилучення іонів металів із води. Проте, даний метод підвищує показник ХСК стічної води, а метали, зв'язані у комплекси, не осаджуються і потребують додаткового виділення з води, наприклад, реагентною флотацією [55, 56].

Автори [57, 58] запропонували проводити сорбцію металів із води бактеріальними екзополімерами. Так, рід *Cloacibacterium*, вилучений з активного мулу, а саме *Cloacibacterium normanense*, використовували для продукування позаклітинних полімерів у вигляді пелет, що утворюють дрібнодисперсні частинки у воді [58]. Стимулювання продукування полімерів здійснювали додаванням 2% розчину гліцерину. У розчин, що містив іони металів, додавали отримані полімери у концентрації 35 мг/дм³. Найбільша ефективність вилучення металів з розчину була досягнута за 14 годин і становила для Ni - 85 %, Fe – 71%, Zn – 65%, Cu – 65% за початкової концентрації, відповідно, 48 мг/дм³, 14,4 мг/дм³, 17,4 мг/дм³, 76 мг/дм³. Відділення осаду екзополімерів з сорбованими металами проводили центрифугуванням [58]. Недоліком методу є енерго- і матеріалоємкий процес виготовлення полімерів.

Запропоновано метод осадження іонів важких металів біогенним сірководнем, утвореним в анаеробних умовах у процесі відновлення сульфатів сульфатредуючими бактеріями [59, 60]. Метод застосовується для очищення дренажних вод робочих та покинутих шахт, сульфатвмісних стічних вод, зокрема, фабрик з виробництва дріжджів, харчових виробництв, целюлозно-паперових фабрик, нафтопереробних заводів [61–63]. В результаті використання методу утворюються нерозчинні гідриди металів, що випадають в осад, та сірка. Як недолік можна відзначити велику тривалість процесу видалення важких металів - протягом 2-3 тижнів [64].

Більшість сульфатредуючих бактерій росте при 25-30 °С. Деякі види здатні рости може за температур 37-46 °С. Відомі термофільні види з оптимумом в 65 °С [63].

В результаті взаємодії сірководню з іонами металів утворюються малорозчинні або нерозчинні сульфідні металів. Таким чином можна осадити сульфідні Кобальту, Нікелю, Кадмію, Феруму, Плюмбуму, Цинку та інших металів [63]. При цьому утворюється значно менша кількість осаду, ніж за використання біомаси в якості сорбенту. Також відбувається незначне видалення металів за рахунок утворення нерозчинних гідроксидів і сорбції клітинною стінкою та на поверхні мембран [59, 65]. Сульфатредуючі бактерії (СРБ) привертають увагу дослідників як потенційні мікроорганізми для очищення стічних вод, що містять одночасно важкі метали і сульфати. Дана технологія перспективна для очищення стічних вод текстильної та деревообробної промисловості, які містять високі концентрації сульфатів та іонів важких металів [63]. Бактерії родів *Desulfovibrio* і *Desulfotomaculum* в анаеробних умовах відновлюють сульфати до сірководню, який вступає в хімічні реакції з іонами важких металів, утворюючи нерозчинні сульфідні, що випадають в осад у вторинних відстійниках [59]. Утворені осади потребують подальшої утилізації та вилучення іонів важких металів з них, наприклад, електрохімічними методами [66]. Суттєвим недоліком методу є утворення токсичного сірководню, що

вимагає додаткових заходів для його знешкодження. Сірководень у суміші з водою є сильним корозійним агентом, що спричинює руйнування трубопровідної системи та очисного обладнання.

Для обробки осадів сульфідів та активного мулу із сорбованими іонами важких металів можна застосувати методи вилуговування, які зазвичай використовують для виділення металів із шламів гірничо-добувної промисловості та збіднених руд [67]. Процес хімічного вилуговування повинен проходити в кислому середовищі, тому потребує коригування pH за допомогою кислоти [68]. Метод реагентного вилуговування вимагає значних витрат реагентів, складний в експлуатації і не завжди може забезпечити накопичення металів в осадах в допустимих концентраціях [67, 68].

Методи біовилуговування засновуються на використанні метаболізму різних груп бактерій для переведення важких металів із твердої фази у рідку [69]. Біовилуговування проводиться в анаеробних умовах з використанням сіркоокиснюючих бактерій родів *Bacillus*, *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, які утворюють розчинні сульфати важких металів [70, 71]. Ступінь вилучення за різних параметрів варіює від 30% до 80%. В роботах учених, канадських та грецьких учених висвітлено зменшення ступеня вилучення металів в послідовності $Zn > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb > Cr$ [72–74]. Основними недоліками біовилуговування є повільність процесу, необхідність внесення додаткового сульфатвмісного субстрату, різний ступінь вилучення для різних іонів важких металів.

Отже, недоліками методів біосорбції обробленою біомасою мікроорганізмів є необхідність культивування значної кількості мікроорганізмів - до 2 г/дм³, складність відокремлення біомаси мікроорганізмів від очищеної води. Метод очищення стічних вод від іонів важких металів біогенним сірководнем потребує додаткових заходів із знешкодження сірководню, захисту матеріалів від його корозійної дії і обмежений у застосуванні для стічних вод з високими концентраціями сульфатів.

1.4 Обґрунтування вибору *Lemna minor* (ряски малої) в якості біологічного агента в технологіях очищення стічних вод від іонів Феруму

Ряскові розглядаються як біологічний агент для очищення поверхневих та стічних вод, здатний до високої акумуляції Феруму порівняно з іншими водними рослинами до 7,5 мг/г сухої біомаси [52, 75–77]. Серед вищих рослин ряскові вирізняються високими, експоненціальними темпами росту з подвоєнням маси протягом 5-6 діб в природних [78] і до 1-2 діб [79] в лабораторних умовах на збалансованих поживних середовищах. Ряска може рости у стічній воді із значними діапазонами різних забруднень. Зокрема, ця рослина здатна виживати у сильно забруднених стоках свиноферм з ХСК - 1200 мгО₂/дм³ [80, 81]. На відміну від водного макрофіту *Eichhornia crassipes*, ряскові ростуть протягом всього року за сприятливих умов - достатніх температури води та освітленості. Серед ряскових *Lemna minor* є одним з найбільш холодостійких видів і здатна рости за температур від 5°C з максимумом росту при 25°C, що дозволило стати їй одним найпоширеніших видів ряскових в світі [82, 83]. Ряска потребує освітленість в 3000 Лк і тривалість світлового дня - не менше 4 годин [84]. Простота культивування ряски і її використання як очисного агента в спорудах біологічного очищення теж надзвичайно важливі. Деякі водні рослини, наприклад, Кушир занурений (*Ceratophyllum demersum*), потребують підготовки спеціального гранульованого покриття для прикріплення, що ускладнює заміну біомаси рослин. Організм Кушира зануреного м'який і не витримує механічних навантажень при заміні біомаси, тому в процесі експлуатації споруд біологічного очищення частини рослин можуть відриватись. Кушир потребує розсіяного освітлення, що унеможлиблює застосування прямого сонячного світла. Поваж, розмір рослин ряски (1-3 мм) та відсутність вкорінення дозволяють легко збирати та переміщати біомасу ряски в автоматизованих системах.

1.5 Недоліки використання сучасних систем аерації для біологічного очищення стічних вод

В технологіях біологічного очищення найчастіше застосовують методи аеробного очищення з використанням активного мулу. Для забезпечення ефективного процесу аеробного окиснення органічних забруднень, які містяться в стічних водах, необхідно підтримувати концентрацію кисню у воді не менш ніж 2 мг/дм^3 [85]. З цією метою застосовують пневматичні системи дрібнобульбашкової аерації, які здатні забезпечувати достатню концентрацію кисню у воді.

Сьогодні широко використовують такі пневматичні аератори: фільтросні пластини, які зазвичай виготовляють з шамоту; трубчасті керамічні або пластмасові аератори; тарілчасті аератори з полімерними мембранами та ін. [86]. Подачу повітря здійснюють за допомогою повітродувки, які створюють достатній тиск повітря для його транспортування та проходження крізь пори матеріалу аератора. Проблемою є значне енергоспоживання повітродувки, що становить в середньому $2/3$ експлуатаційних витрат всієї очисної станції для очищення стічних вод [87].

Шляхом підвищення ефективності масопереносу кисню з повітря у воду є збільшення питомої поверхні поділу фаз у середовищі. Пневматичні аератори, в даному випадку, мають технічні обмеження – на збільшення тиску в системі, що знижує енергоефективність процесу, а також, до певної межі, на міцність пористих матеріалів, з яких виготовлено аератори.

Системи з аераторами ежекторного типу із замкнутим обігом робочої рідини, як і пневматичні та механічні аератори, застосовуються для подачі повітря в очисні споруди біологічного очищення стічних вод [88]. Однак, ежекторні системи аерації не здобули широкого застосування на практиці [88–91]. Проте відомо, що такі аератори – аератори струменевого типу, створюють сприятливі умови для ефективного розчинення кисню у воді, потребують низьких витрат

електроенергії, порівняно з іншими видами аерації, наприклад, пневматичною чи механічною. Ежекційне повітря в умовах інтенсивного перемішування та турбулентних потоків диспергується у вигляді мікробульбашок, значно збільшуючи поверхню поділу фаз, що сприяє його розчиненню [89]. Проте, проходження мулової суміші через відцентровий насос під час її перекачування для насичення повітрям може спричинити механічні пошкодження тіл мікроорганізмів активного мулу [92]. Окрім того, погіршуються седиментаційні властивості активного мулу, що ускладнює його подальше відділення від очищеної води у вторинних відстійниках [87]. Встановлення раціональних технологічних та конструктивних параметрів аераторів струменевого типу (швидкість обертання ротора, конструкція насадок для ежекції повітря), за яких не відбуватиметься руйнування пластівців активного мулу та загибель мікроорганізмів, є актуальною проблемою, яка потребує нагального вирішення для збереження енергії в процесі біологічного очищення стічних вод.

Висновки до розділу

1. Забруднення поверхневих водойм (річок, озер) іонами Феруму, Міді, Хрому, перевищує ГДК в кілька разів, і річний скид іонів металів, наприклад, в басейн річки Південний Буг становить, т: Феруму – 3,40; Купруму – 0,08; Хрому VI – 0,07. Явище можна пояснити зношеністю очисних споруд міст та промислових підприємств, неспроможністю їх забезпечити ефективне очищення стічних вод у відповідності до нормативних вимог, що призводить до евтрофікації, погіршення якості води, зниження біорізноманіття водойм, забруднення ґрунтів прилеглих територій і інших негативних явищ.

2. Встановлено, що крім стічних вод промислових підприємств з високим вмістом іонів важких металів, наприклад, гальванічних заводів (концентрації іонів Хрому VI – 50-100 мг/дм³), та сірникових фабрик (концентрації іонів Феруму III – 20-40 мг/дм³; Хрому VI – 30-50 мг/дм³), забруднення водойм також спричиняють стічні води підприємств з меншими концентраціями іонів важких

металів - до декількох мг/дм³, наприклад, картонно-паперових фабрик, солодових заводів – концентрації іонів Феруму, мг/дм³, відповідно, до 2,0 і до 4,0.

3. Визначено, що для досягнення високої ефективності видалення іонів важких металів (Феруму, Цинку, Купруму, Кобальту, Арсену) із стічних вод методом хімічного осадження необхідно, крім реагента-осаджувача, використовувати кислоти та луги для коригування рН, коагулянти та флокулянти для ефективного осадження утворених нерозчинних сполук. Недоліками методу є витрати дороговартісних реагентів та утворення великих об'ємів осадів, що потребують значних енергетичних і матеріальних витрат на їх зневоднення та утилізацію.

4. Виявлено, що мембранні методи дозволяють отримати високий ступінь очищення стічних вод від іонів важких металів - більше 90%, але вони пов'язані з використанням дороговартісного обладнання та з високими експлуатаційними витратами на процеси очищення води та регенерації мембран.

5. З аналізу першоджерел встановлено, що використання для очищення стічних вод від іонів важких металів методів адсорбції активованим вугіллям та іонного обміну супроводжується дороговартісною регенерацією адсорбенту, іонообмінних смол, значними експлуатаційними витратами та необхідністю утилізації утворених елюатів.

6. Встановлено, що метод окиснення з використанням спрощеної аерації для очищення підземних вод від іонів феруму II ефективний за рН вище 6,8, лужності – не менше 1 ммоль/дм³. В інших випадках потрібно застосовувати реагенти, що ускладнює експлуатацію і збільшує собівартість очищеної води. Також використовують хлорвмісні окисники, які можуть утворювати канцерогенні сполуки, або дороговартісний озон.

7. Застосування електрохімічних методів (електроокиснення, електрокоагуляція та ін.) для очищення промислових стічних вод від іонів

важких металів ускладнене пасивацією електродів, можливим утворенням токсичних продуктів відновлення органічних речовин, високою енергоємністю.

8. На підставі аналізу літератури встановлено, що для видалення іонів важких металів із води перспективним є метод біосорбції, але при його реалізації необхідне культивування окремих видів мікроорганізмів – дріжджів *Candida lipolytica*, *Candida utilis*, *Rhodotorula mucilaginosa*, плісневих грибів *Aspergillus niger*, що досить складно здійснити на практиці та потребує значних енергетичних і матеріальних витрат.

9. Встановлено, що метод осадження іонів важких металів із сульфатвмісних стічних вод біогенним сірководнем, одержаним в анаеробних умовах в результаті діяльності сульфатредукуючих бактерій, дозволяє отримати високий ефект очищення - до 95%, але відзначається великою тривалістю – 2-3 тижні і потребує заходів для знешкодження надлишку токсичного сірководню.

10. Порівняно з фізико-хімічними методами, які відзначаються необхідністю використання реагентів (осаджувачів, окисників, коагулянтів, флокулянтів), електроенергії, високовартісних адсорбентів, іонообмінних смол, напівпроникних мембран, утворенням значних об'ємів осадів, регенераційних розчинів, біологічні методи ґрунтуються на включенні у метаболізм живого організму іонів важких металів як компонента біологічно активних сполук (ферментів, електрон-транспортних білків) або перетворенні їх в неактивну форму та зниженні токсичності, і в обох випадках – на здатності запасати сполуки металів в клітині.

11. Виявлено перспективність використання різних таксонів водних макрофітів для очищення води поверхневих водойм від іонів важких металів. Найбільший ефект вилучення іонів Феруму, Цинку і Купруму - понад 70% характерний для макрофітів *Lemna minor*, *Ceratophyllum demersum*, *Eichhornia crassipes*. Проте, відсутні дані про вплив питомої біомаси рослин на ефект вилучення іонів важких металів, зокрема, іонів Феруму, кінетику процесу, відсутні технології очищення стічних вод з використанням таких рослин.

11. Встановлено переваги використання *Lemna minor* порівняно з іншими водними макрофітами для підвищення ефективності очищення стічних вод від іонів Феруму: висока здатність до акумуляції іонів Феруму - до 7,5 мг/г сухої біомаси ряски; стійкість до температур нижче 10 °С; велика швидкість розмноження, час подвоєння рослин 5-6 діб - найменший, порівняно з іншими рослинами; здатність ряски зростати в стічній воді з високим ХСК - понад 1200 мгО₂/дм³, а також при низькому освітленні - 3000 лк, зі світловим днем від 4 год на добу та під прямим сонячним світлом.

12. Виявлено перспективність застосування струменевих аераторів в спорудах біологічного очищення стічних вод із значно нижчими витратами електроенергії порівняно з пневматичними аераторами, які широко використовуються на очисних станціях. Пошук раціональних технологічних та конструктивних параметрів аераторів струменевого типу (швидкість обертання ротора, конструкція насадок для ежекції повітря), за яких не відбуватиметься руйнування активного мулу та загибель мікроорганізмів, є проблемою, яка потребує нагального вирішення.

Публікації за результатами роботи, наведеними в розділі:

1. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Аналіз біологічних методів видалення зі стічних вод важких металів. «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (26-28 жовтня 2016): матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2016. – С. 110-111.
2. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Сучасні біологічні методи очищення стічної води від іонів важких металів. «Меліорація та водокористування – сталий розвиток водогосподарського комплексу країни» (17 березня 2017): матеріали науково-практичної конференції, присвяченої 19-й річниці Університету «Україна». – Мелітополь, Мелітопольський інститут екології та соціальних технологій ВМУРоЛ «Україна», 2017. – С. 42-44.

3. Саблій Л.А., Коренчук М.С. Вплив важких металів на вихід біогазу при анаеробному зброджуванні осадів стічних вод. «Відновлювальна енергетика та енергоефективність у ХХІ столітті» (27-29 вересня 2017): матеріали ХVІІІ міжнародної науково-практичної конференції. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, Інститут відновлювальної енергетики НАНУ, 2017.– С. 710-712.
4. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Видалення іонів важких металів зі стічної води біологічними методами. Біотехнологія ХХІ століття (Київ, 21 квітня 2017): матеріали ХІ Всеукраїнської науково-практичної конференції / Міністерство освіти і науки України, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Національна академія наук України, Інститут клітинної біології та генетичної інженерії. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. – С. 120.
5. Саблій Л.А. Пошук низькоенергетичних пристроїв для аерації стічних вод в аеротенках / Л.А. Саблій, М.С. Коренчук, О.М. Гіджеліцька // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (26-27 жовтня 2017 р., Київ): матер. V Міжнар. наук.-практ. конф. – К.: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 2017.– С. 189-190. *(Здобувачем проведено аналіз зміни показника хімічного споживання кисню стічних вод від тривалості очищення)*
6. Konontcev S., Sabliy L., Kozar M., Korenchuk N. Treatment of recirculating water of industrial fish farms in phytoreactor with lemnoideae. Eastern European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Вип. 5, № 10–89. (SCOPUS) *(Здобувачем проведено аналіз очищення стічних вод від сполук азоту водними макрофітами)*
7. Кононцев С. В., Гроховська Ю. Р., Саблій Л. А., Коренчук М. С. Адаптація ряскових (Lemnoideae) до умов органічного забруднення води. Вісник Хмельницького національного університету. 2018. Вип. 259, № 2. С. 141–

145. (Здобувачем встановлено вплив показника хімічного споживання кисню на життєздатність *Letna minor*)

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОПИС УСТАНОВОК

Для вирішення поставлених завдань з очищення стічних вод від іонів Феруму рясковими, а саме встановлення залежностей ефекту видалення іонів Феруму від тривалості процесу очищення та питомої біомаси ряскових, впливу концентрації нітратів на ступінь видалення іонів Феруму зі стічних вод, було використано нижчеописані методики проведення досліджень.

2.1 Методики та установки для проведення лабораторних досліджень щодо видалення іонів Феруму з модельних розчинів

2.1.1 Опис експериментальної лабораторної установки для видалення іонів Феруму з води з використанням ряскових

Для досліджень параметрів процесу очищення стічних вод від іонів Феруму в лабораторних умовах було розроблено конструкцію лабораторної установки експериментального біореактора (рис. 2.1 і 2.2; додаток А), новизну якої було підтверджено патентом України на корисну модель № 136188 «Фітореактор для доочищення стічних вод». Подачу модельного розчину в біореактор здійснювали за допомогою системи, яка складається з таких елементів: бака для розчину 1; перистальтичного насоса 2 потужністю 7,5 Вт; проміжного бака зі сталим рівнем води; переливної трубки 4. Баки 1 і 3 виготовлено з поліетилентерефталату. Витрату задавали дозатором 5 Exadrop в межах від 10 до 250 см³/год. Біореактор 6 об'ємом 2,4 дм³, площею поверхні водяного дзеркала 6,8 дм², розмірами в плані 220x310 мм і робочою глибиною 35 мм, схематично зображено на рис. 2.1. Ємність розділено перегородками, в яких влаштовано отвори діаметром 5 мм, які чергуються по висоті. Вода відводиться трубкою 8 діаметром 10 мм в збірник 9. Всі трубки виконано з полівінілхлориду.

Подачу води здійснювали перистальтичним насосом. Освітлення забезпечували люмінесцентною лампою 7.

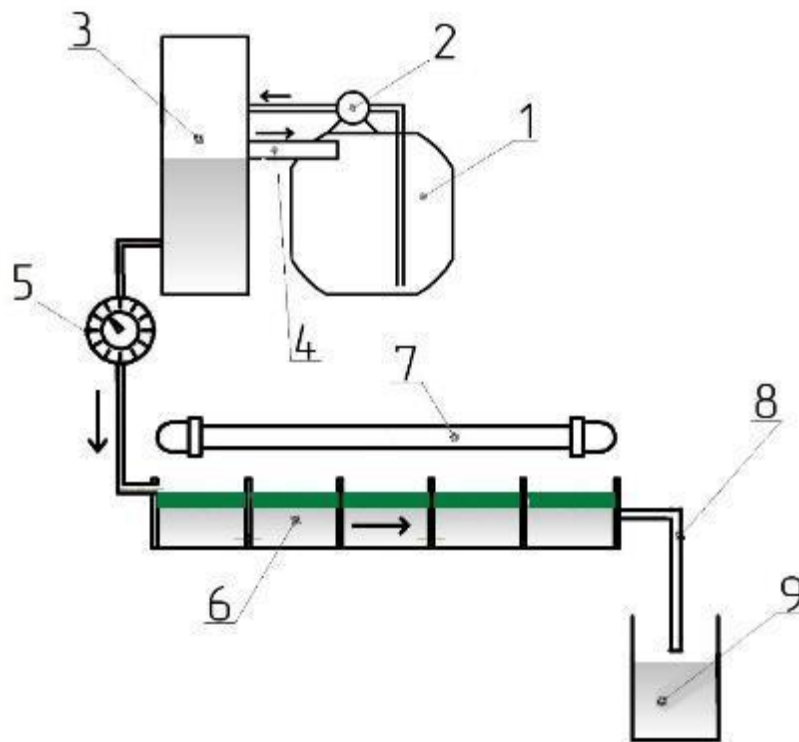


Рис. 2.1 Схема експериментальної установки для дослідження процесу очищення стічних вод від іонів Феруму з використанням біореактора з рясковими:

- 1 – бак для модельного розчину; 2 – перистальтичний насос; 3 – проміжний бак;
4 – переливна трубка; 5 – дозатор; 6 – біореактор з рясковими;
7 – люмінесцентна лампа; 8 – трубопровід для відведення очищеної води;
9 – збірник очищеної води

Установка працює наступним чином. Модельний розчин подавали з бака 1 насосом 2 до проміжного бака 3. Надлишок води повертається в бак 1 по трубці переливу 4, забезпечуючи таким чином сталий рівень води у проміжному баку. З бака 3 вода через дозатор 5 поступає в біореактор 6 із заданою витратою.

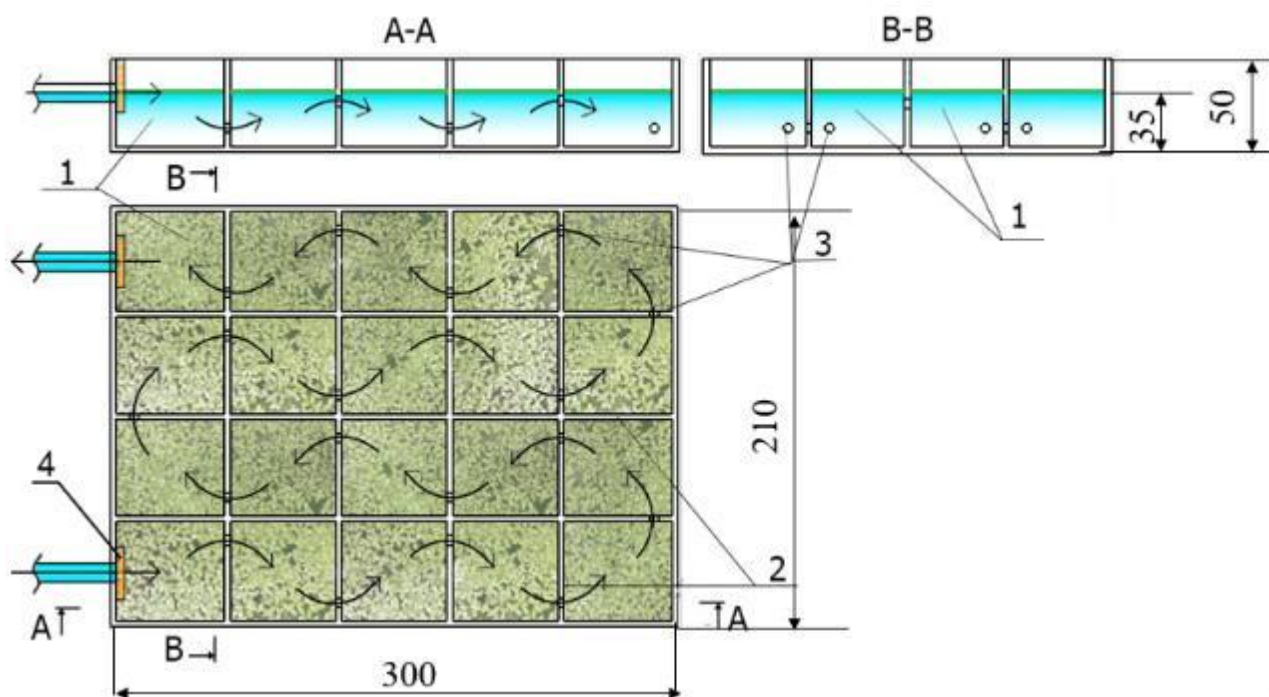


Рис. 2.2 .Схема конструкції експериментального біореактора з рясковими:
1 – відсіки для забезпечення перемішування води; 2 – перегородки з отворами, розміщеними, відповідно до схеми руху води, показаної стрілками; 3 – отвори

Стічна вода поступово перетікала через отвори 3 діаметром 5 мм у перегородках 2 у відсіки 1, на які поділено об'єм біореактора з рясковими для забезпечення перемішування і турбулізації потоку води з метою посилення притоку сполук Феруму з водою до ряски, яка розміщена на поверхні водяного дзеркала споруди товщиною шару ряски 1-6 мм (рис. 2.2). Отвори було розташовано поперемінно у нижній і верхній частинах перегородок та ліворуч і праворуч (за вхідним напрямом води у першому відсіку) для створення криволінійного руху.

Надходження іонів Феруму (II) в клітини ряски може відбуватися за допомогою активного транспорту. Гідроксид феруму (III) може переходити у розчинну форму за рахунок утворення комплексних сполук з фітохелатами та відновлюватись за рахунок ферумхелатредуктази, яка міститься на клітинній стінці мембрани [111–113]. Для нормального функціонування рослин потрібне освітлення, яке може бути забезпечене люмінесцентною лампою 7, яка

установлена над біореактором (рис. 2.1). Очищена вода трубопроводом 8 надходила в бак 9, звідки здійснювали відбір проб очищеної води для визначення концентрації іонів Феруму на виході з біореактора.

2.1.2 Методика культивування ряски

Культивування ряски в лабораторних умовах здійснювали у культиваторі з розмірами в плані 40х30 см і глибиною 20 см (додаток А). Для вирощування ряски використовували середовище Штейнбернга, приготовлене розчиненням суміші солей в дистильованій воді (таблиця 2.1). Освітлення забезпечували за допомогою люмінесцентної лампи потужністю 15 Вт зі світловим потоком 3000 лк. Тривалість світлового дня становила 12 годин на добу. Температуру підтримували нагрівачем на рівні 23-25°C.

Таблиця 2.1

Концентрації хімічних сполук в розчині для культивування ряски

Хімічні сполуки	Концентрація в розчині, мг/дм ³
KNO ₃	350
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	295
KH ₂ PO ₄	90
K ₂ HPO ₄	12,6
MgSO ₄ ·7H ₂ O	100
H ₃ BO ₃	0,12
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,18
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,04
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,18
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0,76
Трилон Б	1,5

Для проведення досліджень процесу очищення стічних вод у експериментальному біореакторі ряску відбирали з культиватора в кількості не більше 50% поверхні водяного дзеркала та не частіше 1 разу на тиждень. Один раз на тиждень замінювали половину об'єму поживного середовища в біореакторі на свіже.

2.1.3 Методики проведення лабораторних досліджень процесу очищення стічних вод від іонів Феруму з використанням ряски

2.1.3.1 Методика проведення досліджень процесу очищення стічних вод в біореакторі з ряскою в контактних умовах

Для моделювання розчинів з концентрацією іонів Феруму $2,0 \text{ мг/дм}^3$ застосовували солі тривалентного Феруму тривалентного, виходячи з того, що в результаті аеробного біологічного очищення стічних вод Ферум знаходиться в них у тривалентній формі.

Дослідження кінетики процесу, визначення раціональних величин тривалості очищення і питомої біомаси ряски проведено на модельних розчинах, приготовлених з додаванням ферум-амонійних галунів $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, концентрація яких в перерахунку на іон Феруму становить $2,0\text{-}4,0 \text{ мг/дм}^3$. Модельний розчин імітував доочищені стічні води (таблиця 2.2).

Таблиця 2.2

Концентрації хімічних сполук в модельному розчині

Найменування хімічних сполук	Концентрація, мг/дм^3	Найменування хімічних сполук	Концентрація, мг/дм^3
KNO_3	17,50	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,18
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15,00	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,04
KH_2PO_4	4,50	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,18
K_2HPO_4	0,50	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	17,67-34,43
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,00	Трилон Б	10
H_3BO_3	0,12	Сахароза	41,00

Для досліджень використовували 20, 30 та 60 г вологої маси ряски та вносили в ємність з $2,5 \text{ дм}^3$ модельного розчину (питома біомаса ряски в біореакторі становила 8 г/дм^3 , 13 г/дм^3 та 25 г/дм^3 , відповідно). Режим освітлення ряски на поверхні водяного дзеркала становив 12 год/доба, температура повітря коливалась від 24 до 28 °C, pH - $7,0 \pm 0,2$.

Проби відбирали на вході в експериментальний біореактор та на виході - після біологічного очищення протягом 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 24 та 48 год і аналізували на вміст іонів Феруму. За контроль було прийнято модельний розчин на вході в біореактор та проби розчину, відібрані з біореактора, який працював без ряски, через 6; 12; 24 та 48 год перебування розчину у ньому.

2.1.3.2 Методика проведення досліджень в проточних умовах з ряскою

Для проведення досліджень процесу очищення стічних вод від іонів Феруму з метою встановлення раціональних технологічних параметрів було використано експериментальний біореактор, який працював у проточному режимі протягом 7 діб. Питома кількість біомаси у споруді становила 8 г/дм³, 12 г/дм³ та 25 г/дм³. Витрата води через установку Q становила від 0,1 до 0,3 дм³/год, тривалість очищення - від 24 до 8 год. Відбір проб води здійснювали на виході з біореактора.

Ефект очищення від іонів Феруму визначали за формулою:

$$E = \frac{C_{in} - C_{ef}}{C_{in}} \cdot 100, \% \quad (2.1)$$

де C_{in} – концентрація іонів Феруму у воді на вході в біореактор, мг/дм³; C_{ef} – концентрація іонів Феруму на виході з біореактора, мг/дм³.

Оскільки раціональні параметри процесу очищення стічних вод від іонів Феруму отримані на модельному біореакторі малого об'єму за малих витрат води та з використанням модельних розчинів, то для впровадження результатів у виробництво та здійснення розрахунків і проектування крупномасштабних очисних споруд були розраховані показники, які використовують при розрахунках очисних споруд: питоме навантаження на ряску за іонами Феруму q_{Fe} , мг/(г·доба); питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими ρ , мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму Π_{Fe} , мг/(дм³·доба).

Питоме навантаження на ряску за іонами Феруму визначали за формулою:

$$q_{Fe} = \frac{C_{in} \cdot 24}{t \cdot B}, \frac{\text{мг}}{\text{г} \cdot \text{доба}}, \quad (2.2)$$

де t – тривалість очищення стічної води у біореакторі, год; B – питома біомаса ряскових у біореакторі, г/дм³.

Питому швидкість видалення іонів Феруму рясковими ρ визначали за формулою:

$$\rho = \frac{(C_{in} - C_{ef}) \cdot 24}{t \cdot B}, \frac{\text{мг}}{\text{г} \cdot \text{доба}}. \quad (2.3)$$

Потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму визначали за формулою:

$$П_{Fe} = \frac{(C_{in} - C_{ef}) \cdot Q \cdot 24}{V}, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3 \cdot \text{доба}}. \quad (2.4)$$

де Q – витрата стічної води, дм³/год; V – об'єм біореактора дм³. Витрата стічної води, яка надходить в біореактор, визначається за формулою:

$$Q = \frac{V}{t}, \frac{\text{дм}^3}{\text{год}}. \quad (2.5)$$

Отже, після підстановки (2.5) в (2.4) формула для визначення потужності біореактора щодо видалення іонів Феруму $П_{Fe}$ матиме вигляд:

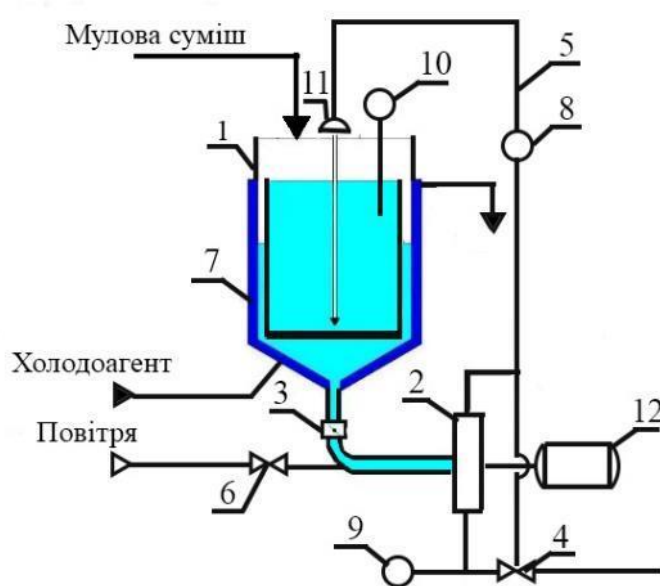
$$П_{Fe} = \frac{(C_{in} - C_{ef}) \cdot 24}{t}, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3 \cdot \text{доба}}. \quad (2.6)$$

2.2 Методика і експериментальна установка для дослідження струминної аерації

Для використання на очисних спорудах аеробного біологічного очищення стічних вод струменевої аерації були проведені дослідження з очищення стічних вод на лабораторній моделі аераційно-окиснювальної установки роторного типу, розробленої в Інституті технічної теплофізики НАНУ (рис. 2.3). Насичення стічної води киснем і перемішування її з активним мулом здійснювались в аераторі-окиснювачі.

Дослідження проводили з використанням аераторів-окиснювачів двох конструкцій.

Робочий об'єм аератора-окиснювача першої конструкції становить $1,5 \text{ дм}^3$. Основним елементом даного пристрою є роторно-пульсаційний вузол, який складається з двох роторів, з'єднаних гвинтами, та статора. Ротори мають наступні конструктивні параметри: внутрішній радіус малого ротора $R_{\text{мр}} = 56 \text{ мм}$, великого – $R_{\text{вр}} = 66 \text{ мм}$; розміри прорізів $a = 3 \text{ мм}$; висота – $h_{\text{пр}} = 5 \text{ мм}$; кут між ними 6° ; кількість $m = 60$. Зазор між ротором і статором в роторно-пульсаційному вузлі складає $\delta = 0,3 \text{ мм}$. Конструктивні параметри статора наступні: внутрішній радіус $R_{\text{ст}} = 61 \text{ мм}$; розміри прорізів $a = 3 \text{ мм}$; висота $h_{\text{пр}} = 5 \text{ мм}$; кут між ними 6° ; кількість $m = 60$.



А



Б

Рис. 2.3 Аераційно-окиснювальна установка роторного типу:

А – схема; Б – фото установки; 1 – ємність-накопичувач з внутрішнім циліндром; 2 – аератор-окиснювач; 3 – заслінка; 4 – триходовий кран; 5 – трубопровід рециркуляції; 6 – двоходовий кран; 7 – охолоджувальна сорочка; 8 – витратомір; 9 – манометр; 10 – термометр; 11 – розпилююча голівка; 12 – відцентровий насос

Аератор-окиснювач другої конструкції містить роторно-пульсаційний вузол, який складається з одного ротора та статора. Конструктивні параметри ротора такі: внутрішній радіус $R_{вн} = 40$ мм; зовнішній радіус $R_{зв} = 70$ мм, який містить 12 отворів діаметром $d_{отв}=12$ мм. Конструктивні параметри статора: внутрішній радіус $R_{ст.вн} = 70$ мм; зовнішній радіус $R_{ст.зв} = 75$ мм.

В ємність-накопичувач 1 через патрубок подається рідина. Далі відкривають заслінку 3 і триходовий кран 4 в положення, при якому рідина циркулює по трубопроводу рециркуляції 5 по контуру за рахунок роботи відцентрового насоса 12. Під час рециркуляції рідини відкривають двоходовий кран, через який, за рахунок розрідження на всмоктувальному трубопроводі, повітря надходить у систему та відбувається насичення води повітрям. Отримана водо-повітряна суміш поступає в робочу камеру аератора-окиснювача, де відбувається диспергування суміші. При рециркуляції суміш знову поступає в ємність-накопичувач.

Для досліджень струминної аерації використовували мулову суміш об'ємом 30 дм^3 з концентрацією активного мулу $2,5 \text{ г/дм}^3$, що отримували розведенням активного мулу відстояною водопровідною водою та стічною водою в апараті перед початком дослідів. Початкові параметри активного мулу наступні: доза активного мулу $a = 8,2\text{-}8,6 \text{ г/дм}^3$; доза активного мулу за об'ємом $V = 920\text{-}950 \text{ см}^3/\text{дм}^3$. Визначення вмісту кисню проводили за допомогою киснеміра Ohaus Starter 300D.

2.3 Методика проведення напіввиробничих досліджень з очищення стічних вод від сполук Феруму з використанням біореактора з ряскою

Для проведення напіввиробничих досліджень була розроблена експериментальна установка біореактора (рис. 2.4 та 2.5), яка була встановлена на очисних спорудах Славутського солодового заводу після вторинних відстійників вузла біологічного очищення стічних вод.

Стічні води подавали в установку за допомогою відцентрового насоса 2 з лотка 1, який відводить стічну воду з вторинних відстійників. У складі установки були влаштовані: бак сталої витрати води 3; переливна труба 4; трубопровід для подачі стічної води 5; біореактор 7; трубопровід відводу очищеної стічної води 10 у лоток.

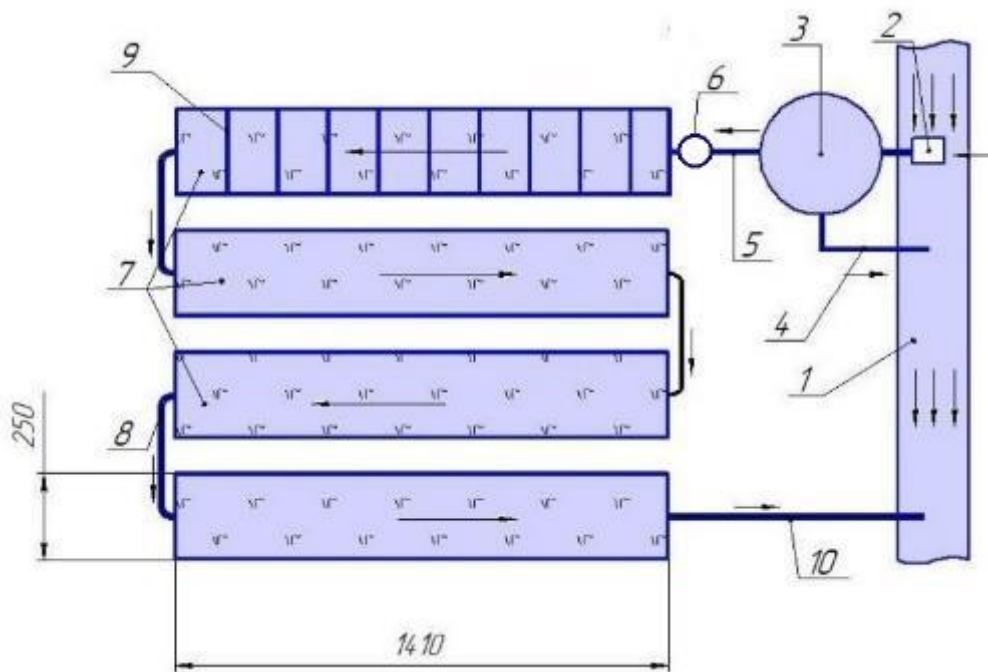


Рис. 2.4 Схема напіввиробничої експериментальної установки біореактора:

- 1 – лоток для відведення стічної води після вторинних відстійників;
- 2 – відцентровий насос; 3 – бак сталої витрати; 4 – переливна трубка;
- 5 – з'єднувальна трубка; 6 – дозатор; 7 – біореактор; 8 – з'єднувальні трубки;
- 9 – касети з волокнистим носієм; 10 – трубопровід відводу очищеної стічної води у лоток

Витрату стічної води установлювали і регулювали за допомогою крана 6 в діапазоні від 19 до 76 дм³/год. Біореактор 7 об'ємом 225 дм³ складається з 4 прямокутних ємностей розмірами 1410×250×250 мм з висотою води h=160 мм. Ємності з'єднані послідовно трубками 8. В першій ємності встановлено касети з волокнистим носієм 9 у кількості 12 шт. розміром 160×160 мм кожна з кроком

12 см між касетами. На поверхні води в кожній ємності було розміщено шар ряски завтовшки від 2,5 і 3,5 см в залежності від питомої кількості біомаси (13 і 25 г/дм³). Для процесу очищення було використано природне освітлення.

Загальний вигляд установки наведено на фото (рис. 2.5).



А

Б

Рис. 2.5 Фото напіввиробничої експериментальної установки біореактора:

А – установка в період монтажу; Б – установка в період експлуатації

Стічну воду з лотка 1 за допомогою насоса 2 подавали у бак 3 (рис. 2.4). Надлишок води повертався в лоток 1 по трубі переливу 4, таким чином забезпечували сталий рівень води у баку 3, з якого вода через трубу 5 з дозатором (кульовий кран) 6 поступала в біореактор 7 із заданою сталою витратою. В біореакторі 7 стічна вода проходить через послідовно з'єднані ємності і контактує з ряскою, яка росте у поверхневому шарі води, та з іммобілізованими на волокнистих носіях мікроорганізмами. Носії типу ВІА було розміщено на касетах 9, встановлених у першому відділенні біореактора для зниження показника ХСК, іонів Феруму та нітратів у стічних водах.

У біореакторі відбувається відновлення Fe^{3+} на клітинній мембрані ряски і перенесення йонів Fe^{2+} в клітину за рахунок білкового транспорту [111–113]. Гетеротрофні мікроорганізми, іммобілізовані на волокнистих носіях, розкладають органічні речовини, знижуючи таким чином показники ХСК, та концентрацію іонів Феруму у воді. Серед мікроорганізмів присутні бактерії-денітрифікатори, які використовують зв'язаний Оксиген в нітратах для

окиснення органічних речовин, зменшуючи таким чином концентрацію нітратів у очищеній воді. Очищена вода з біореактора відводиться самопливним трубопроводом 10 у лоток 1.

Для дослідження впливу параметрів процесу очищення на ступінь очищення стічних вод від іонів Феруму проводили відбір проб з бака 3 і в кінці першого коридора після касет з носіями за допомогою сифону. Також відбирали проби на виході з установки з трубопроводу 10. В ході досліджень змінювали витрати стічних вод – 19, 28 і 75 $\text{дм}^3/\text{год}$, при цьому тривалість процесу очищення становила 12, 8, і 3 години. Також, змінювали величини біомаси - 13 і 25 г на 1 дм^3 води в біореакторі. Товщина шару ряски за вказаних величин біомаси становила 2,5 і 3,5 см. Проби аналізували за такими показниками: рН; температура; ХСК; концентрація іонів феруму і нітратів.

Для проведення досліджень ряску відбирали з культиватора розміром 6×3 м і глибиною 5 м, влаштованого на очисних спорудах солодового заводу (рис. 2.6). Культиватор наповнюється при переливі очищеної стічної води із збірного резервуара очисної станції. Середні показники очищених стічних вод в культиваторі ряски наступні: рН - 7,0; концентрація розчиненого кисню - 3,4 $\text{мг}/\text{дм}^3$; іонів: NH_4^+ – 1,8 $\text{мг}/\text{дм}^3$; NO_2^- – 0,7 $\text{мг}/\text{дм}^3$; NO_3^- - 28,7 $\text{мг}/\text{дм}^3$; PO_4^{3-} - 3,8 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Температура води в культиваторі коливалась від 20 до 23°C.



Рис. 2.6 Фото культиватора ряски

Ряску відбирали з поверхні культиватора пробовідбірником з тканиною сіткою, промивали проточною водою і залишали на 5 хв для відділення води. З відібраної біомаси отримували наважки по 1,41 кг вологої маси, які вносили в кожен з чотирьох відділень біореактора. Така кількість забезпечувала величину питомої біомаси в біореакторі - 25 г/дм³. Для забезпечення питомої біомаси 13 г/дм³ маса наважки в кожне відділення становила 0,73 кг.

Розрахунок величини питомої біомаси ряски здійснювали за формулою:

$$B = \frac{m_p \cdot 1000}{V}, \frac{\text{г}}{\text{дм}^3}, \quad (2.7)$$

де m_p – сума 4-ох наважок ряски, кг; V – об'єм біореактора, дм³; 1000 – коефіцієнт для переведення кілограмів у грами.

Вимірювання кількості біомаси протягом досліджень проводили за допомогою кільця з марлевою сіткою діаметром 20 см у 4-ох повторях. Кільце обережно вводили у воду перпендикулярно до поверхні водяного дзеркала до повного занурення під воду, де повертали паралельно поверхні водяного дзеркала і обережно виймали для збору ряски з поверхні.

Для нарощування біомаси мікроорганізмів на волокнистих носіях типу «ВІЯ» жорсткі касети з намотаними на них нитками носія довжиною 100 м занурювали на 2 доби в камеру для збору активного мулу, видаленого з вторинних відстійників. Визначення біомаси мікроорганізмів, іммобілізованих на носії «ВІЯ», здійснювали за різницею мас висушеної в сушильній шафі частини волокнистої нитки довжиною 200 ± 1 см з іммобілізованими мікроорганізмами та висушеної чистої нитки (без мікроорганізмів) такої ж довжини. Питому біомасу мікроорганізмів на носії ВІЯ обчислювали за формулою:

$$B_{\text{ВІЯ}} = \frac{(m - m_0) \cdot L \cdot n}{l \cdot V}, \frac{\text{г}}{\text{дм}^3}, \quad (2.8)$$

де m – маса висушеної нитки з мікроорганізмами; m_0 – маса чистої висушеної

нитки, г; L – довжина нитки носія на одній касеті, см; n – кількість касет із носіями, шт.; l – довжина зразка нитки, см; V – об’єм біореактора, дм³.

Витрату стічної води в установці регулювали кульовим краном. Визначення витрати проводили за об’ємом стічної води, яка витікала за 1 хвилину в 5-ти повторях. Розрахунок витрати здійснювали за формулою:

$$Q = \frac{V_{\text{пр}} \cdot 60}{t_{\text{хв}}}, \frac{\text{дм}^3}{\text{год}}, \quad (2.9)$$

де $V_{\text{пр}}$ – об’єм проби стічної води, дм³; $t_{\text{хв}}$ – тривалість відбору проби, хв; 60 – коефіцієнт перерахунку у години. Тривалість перебування води у споруді t визначали за формулою:

$$t = \frac{V}{Q}, \text{ год} \quad (2.10)$$

Відбір проб проводили на вході в біореактор (із бака 3, рис. 2.4), в кінці першого коридору та на виході з біореактора – з трубопроводу 10 (рис. 2.4). Об’єм кожної відібраної проби становив 0,5 дм³. В пробах відразу вимірювали концентрацію кисню, температуру та водневий показник за допомогою киснеміра НАСН та рН-метра НАСН HQ40d. В пробах проводили визначення наступних показників: концентрації іонів Феруму, нітратів та ХСК за стандартними методиками.

2.4 Методики аналізу показників стічних вод, активного мулу, ряски

Для кількісної оцінки результатів досліджень, наведених в дисертації, застосовували загальноприйняті та модифіковані методики аналізу показників стічних вод, активного мулу та статистичної обробки результатів [93-100].

2.4.1 Методики аналізу показників фізико-хімічного складу стічних вод

Для визначення показників фізико-хімічного складу стічних вод та модельних розчинів до та після очищення в експериментальному біореакторі з

рясковими застосовували гравіметричний, колориметричний, потенціометричний і титрометричний методи аналізу.

Для встановлення вмісту органічних речовин в стічних водах застосовували показник хімічного споживання кисню (ХСК), який титрометричним методом за стандартною методикою [93]. Визначення біологічного споживання кисню протягом 5 діб - БСК₅ проводили титрометричним методом, відповідно до стандартної методики [94].

Визначення рН та температури модельних розчинів та стічних вод у лабораторних умовах проводили за допомогою портативного рН-метра РН-035 (KL-035). Під час напіввиробничих досліджень вимірювання рН та температури стічних вод здійснювали за допомогою рН-метра HACH HQ11D.

Концентрацію завислих речовин визначали гравіметричним методом за стандартною методикою [95] з використанням аналітичних вагів OHAUS Adventurer.

Для колориметричних визначень використовували спектрофотометр ULAB 102. Концентрацію амонійного азоту в стічних водах визначали колориметричним методом з реактивом Несслера [96]. Визначення концентрації нітратів проводили за допомогою колориметричного методу із саліцилатом натрію [98]. Концентрацію фосфатів визначали за допомогою колориметричного методу з молібдатом амонію [99].

Визначення концентрації загального заліза в стічних водах проводили колориметричним методом з використанням роданіду [100]. Для аналізу модельних розчинів на сполуки заліза застосовували модифікований метод на основі вищезгаданого, так як в цих розчинах не містились органічні речовини, які заважають визначенню. В даному випадку замість випарювання частини проби об'ємом 50 см³ з додаванням по 2 мл концентрованих азотної та сірчаної кислот, додавали кілька кристалів персульфату амонію після добавлення 2,5 мл розчину HCL (1:1), що є достатнім для переведення феруму з двовалентної форми у тривалентну.

2.4.2 Методика визначення біомаси ряски та її приросту

Питому біомасу ряски визначали як відношення маси ряски m (г) з усієї поверхні води в біореакторі до його об'єму V (дм³) за формулою:

Величину питомої біомаси обчислювали за формулою:

$$B. = \frac{m}{V}, \text{ г/дм}^3. \quad (2.11)$$

Для забезпечення певних величин питомої біомаси ряски в біореакторі (8, 13, 17, 25 і 33 г/дм³) визначали необхідну для внесення наважку ряски, яку зважували на аналітичних вагах OHAUS Scout Pro і переносили в біореактор, змиваючи всі залишки ряски з мірного стакана модельним розчином. Для напіввиробничих досліджень наважку зважували на вагах Axis AD200 в пластиковій ємності і далі проводили операції за вищевказаною методикою.

Визначення приросту біомаси ряски проводили з періодом 1 тиждень. В лабораторних умовах ряску збирали з поверхні води в біореакторі через один тиждень його роботи, промивали її водою, відділяли воду на сітці протягом 5 хв і зважували. Приріст визначали за формулою:

$$B_{\text{пр.}} = \frac{m_1 - m}{m \cdot t}, \text{ доба}^{-1}, \quad (2.12)$$

де m_1 – кількість біомаси через сім діб, г; m – початкова кількість біомаси, г; t - період між вимірюваннями, діб.

Визначення приросту біомаси ряски у виробничих умовах проводили наступним чином: з поверхні водяного дзеркала біореактора за допомогою відбірника-кільця діаметром 18 см з марлевою сіткою відбирали проби ряски для наважки у 5-ти повторях. Відібрані проби ряски промивали проточною водою та залишали на 5 хв на марлевій сітці для видалення води. Далі проби ряски зважували. Приріст біомаси визначали за формулою (2.13).

Візуально оцінювали морфологію ряски, зокрема, в товщі шару ряски на поверхні водяного дзеркала. Для цього в шар ряски обережно вводили скляний стакан і робили фотографії перерізу шару.

2.4.3 Методики визначення показників активного мулу

Дослідження активного мулу проводили за допомогою тринокулярного мікроскопа марки XSP-139TP Ulab, який обладнано окуляром зі збільшенням $\times 10$ та об'єктивами зі збільшеннями $\times 10$, $\times 20$ та $\times 40$. Також, використовували мікроскоп Carl Zeiss Axio Imager.

Визначення доз активного мулу за масою, дози активного мулу за об'ємом та мулового індексу проводили за стандартними методиками [101,102].

2.4.4 Методика статистичного аналізу отриманих експериментальних даних

Статистичну обробку даних виконували в середовищі програмного забезпечення Microsoft Excel 2016. Дослідження щодо видалення іонів феруму з модельних розчинів проводили у трьох повторах з обчисленням середньоквадратичного відхилення, відносної та абсолютної похибок вимірювання. Значеннями, які відрізнялись від середньої величини більше ніж на 3 середньоквадратичні відхилення, нехтували. При побудові графічних залежностей проводили регресійний аналіз з визначенням коефіцієнта детермінації R^2 для встановлення достовірності кореляції отриманих залежностей.

Висновки до розділу

1. Розроблено нову конструкцію біореактора з рясковими для ефективного очищення стічних вод від сполук заліза, що підтверджено патентом України на корисну модель № 136188 «Фітореактор для доочищення стічних вод». Для забезпечення перемішування і турбулізації потоку води з метою посилення притоку сполук заліза з водою до шару ряски на поверхні водяного дзеркала об'єм біореактора розділено на секції вертикальними перегородками з отворами, які чергуються по діагоналі.

2. Розроблено методики проведення досліджень з очищення стічних вод від іонів феруму в біореакторі з рясковими, з використанням яких було визначено раціональні параметри процесу очищення в лабораторних та виробничих умовах (тривалість; температура; освітленість; питома біомаса ряски; питома навантаження на ряску за іонами феруму; питома швидкість видалення іонів феруму рясковими; потужність біореактора щодо видалення іонів феруму на модельних розчинах і реальних стічних водах (целюлозно-паперової фабрики, солодового заводу).

3. Розроблено методику проведення досліджень для встановлення впливу режимів перемішування та конструкції насадок ротора струменевого аератора на якісний стан активного мулу та зміну показника ХСК при біологічному очищенні міських стічних вод з використанням активного мулу.

Публікації за результатами роботи, наведеними в розділі:

1. Саблій Л.А., Козар М.Ю., Кононцев С.В. Коренчук М.С., винахідники; Саблій Л.А., Козар М.Ю., Кононцев С.В. Коренчук М.С., патентовласники. Фітореактор для доочищення стічних вод. Патент України на корисну модель UA 136188. 2019 серп. 12. *(Здобувачем проведено патентний пошук найближчих аналогів, прийнято участь в оформленні заявки).*

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЗМ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ФЕРУМУ ВИЩИМИ ВОДНИМИ РОСЛИНАМИ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

В організмі рослин Ферум є макроелементом, важливим кофактором багатьох ферментів, які необхідні рослинам для синтезу гормонів, таких як етилен, ліпоксигеназа, 1-аміноциклопропанова та абсцизова кислоти [103], він є складовою окисно-відновних систем рослин, зокрема цитохромів. Відомою функцією цитохромів є транспорт електронів і включення цитохром-оксидази як кінцевого етапу дихального ланцюга. Ферум входить до складу ферум-сірчаних кластерів у складі фотосистем I і гем-вмісних білків цитохромів у фотосистемі II, необхідних для побудови хлоропластів [104, 105]. Ферум є складовим елементом негемових сірковмісних білків, таких як ферредоксини та супероксидисмутаза [106]. Ферредоксини беруть участь у багатьох метаболічних процесах, синтезу піровиноградної кислоти, окисненні амонію до нітритів, тощо. Зокрема, ферредоксини містяться у мембрані хлоропластів і беруть участь в електрон-транспортному ланцюзі фотосинтезу [61,107].

Ферум відіграє значну роль в організмі вищих водних рослин у процесах фотосинтезу, синтезу хлорофілів, клітинному диханні, мембранному транспорті та синтезі ДНК [108]. Основною функцією ферредоксинів у рослинах є транспорт двох електронів в два етапи від фотовідновленої фотосистеми I до ферредоксин НАДФ⁺ оксидоредуктази, де відбувається утворення НАДФН (Нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат), який далі необхідний для асиміляції CO₂ [109, 110]. Враховуючи важливість Феруму у багатьох метаболічних процесах рослин, для визначення факторів впливу на дані процеси при використанні вищих водних рослин, а саме ряскових, в біотехнології очищення стічних вод на підставі аналізу літератури запропоновано механізм транспорту та акумуляції іонів феруму з води ряскою.

3.1 Механізм акумуляції іонів Феруму рослинами

З огляду літератури виявлено, що сьогодні механізм акумуляції рослинами іонів феруму встановлено. Детальні складові механізму, такі як точна структура білків-переносників, хелатуючих агентів, роль і значимість їх в процесі акумуляції іонів Феруму були детально вивчені на рослині *Arabidopsis thaliana* [111–113].

Рослини здатні поглинати Fe^{2+} за допомогою білкового транспорту із використанням специфічної групи білків-переносників, які відносяться до ZIP-групи транспортних білків (ZRT, IRT-like Protein, де ZRT – zinc-regulated transporter, IRT – iron regulated transporter) [114–116]. Білки-переносники феруму було вивчено на рослині *Arabidopsis thaliana*, яка була використана як модельний організм, завдяки притаманним їй властивостям: зручність в ботанічних та генетичних дослідженнях; швидке дозрівання рослини протягом 6 тижнів; наявність одного з найкоротших рослинних геномів [117]. Найкраще вивченим білком-переносником феруму є білок IRT1 (iron-regulated transporter 1), який здатний переносити окрім Fe^{2+} також інші катіони зі ступенем окиснення $2+$, такі як Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} [115, 118]. Різниця електрохімічного потенціалу клітин кореня рослини (листеців у випадку ряски) і кожного іону є рушійною силою їх абсорбції рослиною [119].

У відкритих водоймах Ферум знаходиться у тривалентній формі завдяки окисненню Fe^{2+} киснем, який надходить у водойму в процесі реаерації. В стічних водах Ферум знаходиться переважно у тривалентній формі. Fe^{3+} у іонній формі зустрічається у воді у випадку низького $\text{pH} < 5$ за наявності сульфатів та хлоридів. За $\text{pH} 5-7$ Ферум може знаходитись у розчиненому стані у вигляді комплексів з органічними сполуками [120].

Враховуючи недоступність тривалентного Феруму для поглинання рослинами, останні в ході еволюції розробили механізм відновлення тривалентного Феруму до двовалентного в прикореневій зоні з подальшим

транспортом елементу в клітині рослини. Основний механізм транспорту Fe^{3+} у ряскових (підродина *Lemnoideae* родини *Araceae*) [121–124] відбувається за рахунок попереднього відновлення до Fe^{2+} ферум-хелат редуктазою біля поверхні клітинної мембрани з подальшим транспортом Fe^{2+} всередину клітини транспортним білком IRT1 та білками-гомологами. Для проходження даного процесу необхідна наявність хелатуючого агента [111, 124]. Для ефективного засвоєння Fe^{2+} хелатуючими агентами слугує широка група органічних сполук, які називають фітосидерофорами. За наявності іонів важких металів у водному середовищі вищі рослини продукують на клітинній стінці фітохелати у вигляді пептидних хвостів, побудованих з γ -глутамілцистеїну або інших етилтіонінів [125], які зв'язуються з іонами металів за допомогою сульфідного містка за рахунок наявної тіольної групи. Встановлений механізм транспорту Феруму в клітину рослини представлено на рисунку 3.1. Такий механізм характерний для більшості рослин окрім злаків та бобових [113].

Спочатку на АТФазі розщеплюється АТФ до АДФ, і за рахунок отриманої енергії відбувається протонування водного середовища, яке містить нерозчинні сполуки Феруму, біля поверхні клітини, за рахунок чого збільшується розчинність цих сполук.

Тривалентне Ферум, який в стічній воді може знаходитись у хелатованій формі, потрапляє до активного центра фермента ферум-хелат редуктази (Ferric-chelate reductase, FRO), де відбувається його відновлення до двовалентної форми в активному центрі фермента за рахунок енергії НАДН і розділення хелатного комплексу на іон двовалентного Феруму і молекулу хелату.

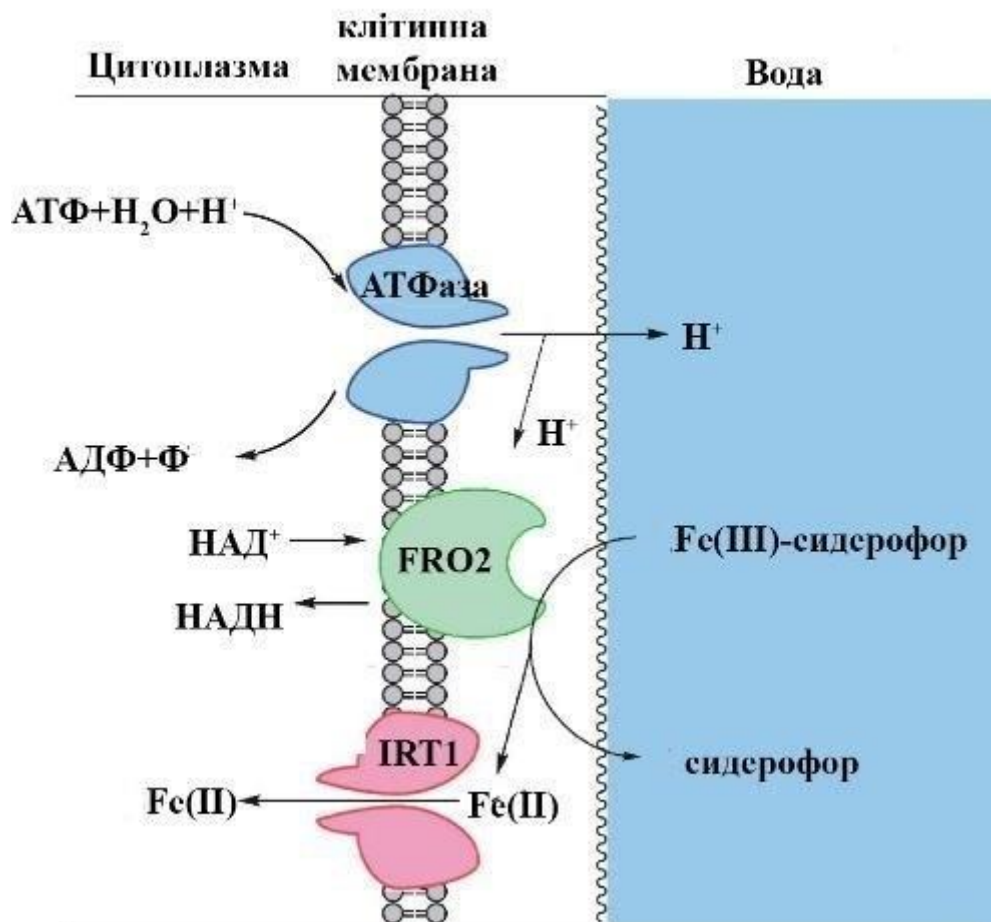


Рис. 3.1 Схема механізму поглинання іонів Феруму рясковими [106, 126, 127]:

FRO2 – (Ferum Reduction Oxidase) ферум-редуктаза;

IRT1 (iron-regulated transporter 1) ферум-транспортний білок

Відомо, що рослини активно виділяють органічні кислоти, фенольні сполуки, флавіни у відповідь на дефіцит Феруму для збільшення його доступності для поглинання, а також можливий симбіоз [127–129]. На прикладі *Arabidopsis thaliana* встановлено хелатування прикореневої зони фраксетином [127]. Далі іон Феруму переноситься залізо-транспортним білком в середину клітини. Можливі часткова абсорбція іонів Феруму (III) клітинною стінкою і наступний транспорт феруму у клітину за вказаним вище механізмом [130].

Транспортування іонів Феруму в середині клітини відбувається в флоемі у вигляді комплексів з нікотинаміном для запобігання токсичного впливу продуктів, утворених внаслідок реакції Фентона. Далі Fe^{2+} накопичується в

клітинах мезофілу листа, виконує каталітичні функції у складі гемових та негемових білків [112].

Більша частина Феруму (близько 80%) всередині клітини зосереджена у складі хлоропластів, де його надлишок зберігається у зв'язаному вигляді в складі білку феритину. Іншим місцем зосередження іонів Феруму є мітохондрії. Ці двомембранні органели вміщують в собі Ферум, але лише в необхідній кількості [127]. Надлишковий Ферум зберігається у вакуолях, в які потрапляє за допомогою транспортного білку VIC1 (Vicilin-like protein) для запобігання токсичності – окисного стресу внаслідок реакції Fe^{2+} або Fe^{3+} і пероксиду гідрогену з утворенням гідроксильного або гідропероксильного радикалів (реакція Фентона), які є дуже реактивними [62]. В разі потреби, Ферум, збережений у вакуолях, може бути виділений з вакуолі за допомогою транспортних білків NRAMP [131]. В клітинному ядрі Ферум виконує функцію кофактора в ферментах деметилювання і репарації ДНК [132].

Отже, механізм транспортування та накопичення іонів двовалентних металів, зокрема Феруму, рясковими свідчить про можливість використання рослин для очищення стічних вод від іонів Феруму, наприклад, у біореакторі з ряскою, при забезпеченні необхідних умов для нормальної фізіологічної активності рослин. Встановлення ключових факторів впливу на процес очищення стічних вод, які містять іони Феруму, дозволить здійснити пошук можливих шляхів збільшення ефективності очищення стічних вод від іонів Феруму за допомогою використання ряскових.

3.2. Аналіз факторів впливу на процес видалення іонів Феруму вищими водними рослинами зі стічних

В роботі вивченню підлягали процеси видалення за допомогою використання ряскових іонів Феруму зі стічної води – багатокомпонентної системи, в якій містяться розчинені і нерозчинені сполуки мінеральної та органічної природи. Виявлення впливу компонентів хімічного складу стічних

вод, зокрема, концентрації іонів Феруму, фосфатів, нітратів, а також факторів навколишнього середовища, які будуть впливати на процес очищення стічних вод від іонів Феруму - температура, освітлення, що необхідно було для забезпечення ефективного процесу очищення стічних вод.

Встановлено, що концентрації іонів Феруму у воді до 30 мг/дм^3 - нетоксичні для ряски, завдяки зв'язуванню з феритином [133]. При концентраціях понад 10 мг/дм^3 на поверхні листеців та коренів утворюється плівка з гідроксидів Феруму внаслідок біосорбції Феруму на поверхні рослин [134].

Було виявлено, що монооксид нітрогену [135], етилен та ауксини стимулюють механізм поглинання Феруму як рослинні фітогормони [127], тоді як жасмонати та цитокініни інгібують механізм поглинання Феруму в рослинах [127].

Відомо, що іони Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} конкурують із Ферумом за хелатуючі агенти [136, 137] та транспортні білки, і тому знижують ефективність процесу поглинання Феруму рослинами.

Фосфати знижують доступність Феруму для рослин через утворення нерозчинних сполук [138], незважаючи на наявність хелатуючих агентів [139]. Французькими вченими [140] було показано, що в середовищі Мурасіге-Скуга [138] з концентраціями Феруму від 10 до 60 ммоль ($0,5$ до $3,3 \text{ мг/дм}^3$) високі концентрації фосфатів - понад 10 мг/дм^3 , інгібують експресію генів, які відповідають за синтез нікотинамінів і є хелатуючими агентами у механізмі транспортування Феруму в середині клітини, та генів, які відповідають за синтез феритинів. В результаті, незважаючи на активацію ензимів та білків-переносників у механізмі поглинання Феруму, накопичення його рослинами було низьким, і весь Ферум був зосереджений у вакуолях. Тому високі концентрації фосфатів будуть мати негативний вплив на ефективність очищення стічних вод за допомогою ряскових.

Наявність природнього або штучного 12-годинного освітлення не менш ніж 3000 лк стимулює процес акумуляції іонів Феруму на етапі відновлення іонів

Феруму з Fe^{3+} до Fe^{2+} , швидкість акумуляції якого була в 4 рази вища у порівнянні з відсутнім освітленням [124]. Але таке значне збільшення акумуляції іонів Феруму характерно для *Vigna unguiculata* (бобова культура), якій притаманний механізм поглинання іонів Феруму у вигляді хелатів Феруму (III) з відновленням в клітинах мезофілу листя, на відміну від механізму, представленого вище (в розділі 3.1). Для представника ряскових *Lemna minor* акумуляція Феруму в світловій фазі на 30% вища, порівняно із акумуляцією в темновій [84, 123]. Встановлено, що тривалість освітлення понад 12 год/доба не впливає на накопичення іонів Феруму ряскою [84]. За температур в межах 18-24 °C спостерігали вищий ефект очищення води від іонів феруму, що відповідає оптимальним температурам для ряски роду *Lemna* [84].

Наявність в середовищі сульфатів (80-120 мг/дм³) [141] стимулює активність експресії генів ферум-транспортного білка IRT та хелат-редуктази і включається в синтез ферму-сірчаних кластерів фередоксинів та тіольних груп лігандів [122, 142, 143] в *Solanum lycopersicum*, *Arabidopsis thaliana* та культурах рису.

Амонійний азот від 0,5 до 90 мг/дм³ та нітрати в концентраціях від 10 до 100 мг/дм³ не впливають на накопичення Феруму рослинами (лохина *Vaccinium corymbosum*, томати *Solanum lycopersicum*), як показали дослідження американських та китайських вчених [144, 145]. Проте, китайські вчені, які досліджували *Solanum lycopersicum* [145], виявили збільшення вмісту іонів Феруму в рослинах у присутності в поживному середовищі одночасно Cd^{2+} та нітратів – на 60%. Це явище було пояснено активізацією гену, який впливає на синтез транспортного білка IRT1 в томатах саме в комбінації високих концентрацій нітратів (45 мг/дм³) та Кадмію (0,1 мг/дм³).

Отже, основні фактори навколишнього середовища, які впливають на процес очищення стічних вод від іонів Феруму наступні: період освітлення ряски – не менш ніж 12 год з освітленістю 3000 лк, температура 18-24 °C. Інгібуючий вплив мають концентрації фосфатів понад 10 мг/дм³; концентрації іонів Zn^{2+} ,

Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , які будуть конкурувати з Fe^{2+} у механізмі активного білкового транспорту іонів важких металів у рослину.

Висновки до розділу

1. На підставі теоретичного аналізу відомих механізмів видалення іонів Феруму з водних розчинів вищими рослинами *Arabidopsis thaliana*, *Solanum lycopersicum* показано можливий механізм вилучення і накопичення іонів Феруму рясковими з водного середовища, який ґрунтується на ферментативному відновленні тривалентного феруму до двовалентного та його транспорті в клітину білком-переносником.

2. Виявлено стимулюючі фактори механізма транспорту та накопичення іонів Феруму ряскою: тривалість світлового дня 12 год і більше; освітленість від 3000 лк, при цьому накопичення іонів Феруму зростає на 30% порівняно з умовами без освітлення. Сульфати в концентраціях понад 80 мг/дм³ мають стимулюючий вплив на експресію генів, які впливають на синтез транспортних білків в рослинах, що збільшує накопичення іонів Феруму тканинами рослин.

3. Встановлено такі інгібуючі фактори на процес очищення стічних вод від іонів Феруму з використанням вищих водних рослин: присутність у воді іонів двовалентних важких металів, таких як Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , що можуть конкурувати з Ферумом у механізмі активного білкового транспорту іонів важких металів у рослину; концентрації фосфатів - понад 10 мг/дм³, що впливають на ефективність накопичення іонів Феруму рясковими.

4. Встановлено, що концентрації нітратів 10-100 мг/дм³ та амонійного азоту 0,5-90 мг/дм³ не впливають на ефективність транспорту та накопичення іонів Феруму рясковими при очищенні стічних вод, забруднених сполуками Феруму.

РОЗДІЛ 4

ВИЗНАЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ БІОТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ФЕРУМУ З ВИКОРИСТАННЯМ РЯСКОВИХ

Підвищення ефективності очищення міських та промислових стічних вод з використанням *Letna minor* дозволить знизити в них показники: ХСК; концентрації іонів Феруму, нітратів, фосфатів і зменшити експлуатаційні витрати на каналізаційних очисних станціях. Для розробки біотехнології очищення стічних вод з використанням ряскових необхідно, враховуючи вихідні показники хімічного складу стічної води та вимоги до складу очищеної води, встановити раціональні величини наступних параметрів процесу біологічного очищення: температура; освітлення; тривалість; біомаса ряскових; навантаження на біореактор за іонами Феруму; швидкість видалення іонів Феруму рясковими; потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму.

Для біологічного очищення води від іонів Феруму в лабораторних умовах були використані модельні розчини, склад яких наведено в підрозділі 2.1.

Дослідження біологічного очищення стічних вод з використанням струменевих аераторів проведено з метою встановлення можливості і доцільності застосування струменевої аерації в біореакторах з активним мулом для зменшення енергетичних витрат на процес очищення. Для визначення ступеня очищення стічних вод від органічних речовин досліджували зміну ХСК в залежності від тривалості обробки стічних вод у біореакторі та вплив конструкції аератора на перемішування мулової суміші, концентрацію розчиненого кисню, на властивості і показники активного мулу.

4.1 Видалення іонів Феруму зі стічних вод у контактних умовах роботи біореактора з рясковими

Для встановлення раціональних величин параметрів процесу очищення: тривалості процесу очищення; питомої кількості біомаси ряски; товщини шару ряски; питомого навантаження на ряску за іонами Феруму, спочатку були проведені дослідження для контактного режиму роботи біореактора.

Дослідження проводили в експериментальному біореакторі з рясковими (пункт 2.1.1). Глибина води у ньому становила 3,8 см, площа ємності в плані – 6,8 дм². Згідно методики дослідження (підпункт 2.1.3.1), використовували модельні розчини (табл. 2.2) об'ємом 2,5 дм³ з наступними показниками хімічного складу мг/дм³: БСК₂₀ – 20,0; загальна мінералізація – 700 мг/дм³; концентрації іонів, мг/дм³: NO₃⁻ – 20,0; PO₄³⁻ – 4,0; Ca²⁺ – 3,5; Mg²⁺ – 0,5; K⁺ – 8,1. Для встановлення впливу вихідних концентрацій іонів Феруму на процес очищення у воду додавали розчин залізо-амонійних галунів NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O. Вихідні концентрації Феруму III в модельних розчинах приймали від 2,0 до 4,0 мг/дм³. Ряску *Letna minor* вирощували в лабораторному культиваторі (пункт 2.1.2) зі складом розчину для культивування, наведеним у табл. 2.1. Рослини вносили у біореактор у кількості питомої біомаси від 8,0 до 32,0 г/дм³ з абсолютною похибкою ± 0,2 г/дм³ для встановлення впливу величини біомаси на ефект очищення стічної води від іонів феруму.

Товщина шару ряскових (листеців рослини) в біореакторі становила 1-2 мм за біомас 8,0 і 13,0 г/дм³; 3-4 мм за біомас 17,0 і 25,0 г/дм³; 5-6 мм за біомаси 32,0 г/дм³. Довжина корінців була від 3 до 9 мм. Освітлення забезпечували люмінесцентною лампою зі світловим днем 12 год на добу. Температура становила 18-24 °С, водневий показник рН 6,8-7,0. У вихідному розчині та в пробах, які відбирали з біореактора з ряскою через 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 12; 24; 48 год, визначали концентрацію Феруму III.

Для контролю були відібрані проби води через 6; 24 і 48 год перебування розчину в біореакторі без ряски.

4.1.1 Вплив тривалості процесу очищення модельних розчинів з використанням *Lemna minor* на ступінь видалення іонів Феруму

Для встановлення раціональної тривалості очищення стічних вод від іонів Феруму за допомогою ряскових дослідили зміну концентрації іонів Феруму в залежності від тривалості процесу очищення в біореакторі з *Lemna minor*. За вихідної концентрації іонів Феруму $2,0 \text{ мг/дм}^3$ та питомої біомаси $25 \pm 1 \text{ г/дм}^3$ були отримані графічні залежності, представлені на рис. 4.1.

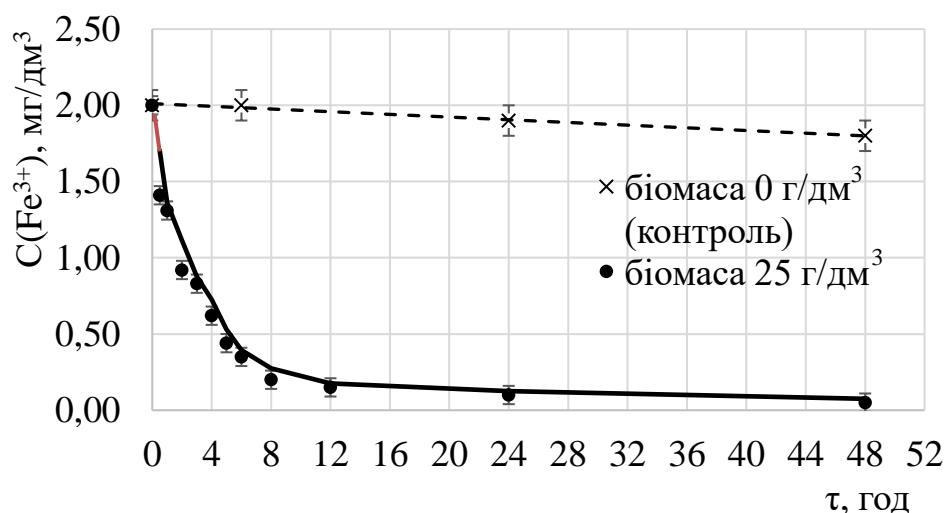


Рис. 4.1 Зміна концентрації іонів Феруму III в залежності від тривалості процесу очищення та питомої біомаси ряски

З отриманої на рис. 4.1 графічної залежності при питомій біомасі ряски 25 г/дм^3 очевидно стрімке зниження концентрацій іонів Феруму у модельному розчині до $0,20 \text{ мг/дм}^3$ за тривалості контакту розчину з ряскою в перші 8 годин з ефектом очищення від іонів Феруму до 90%. Збільшення тривалості очищення до 48 год призводить до зростання ефекту очищення від іонів заліза до 98%. У контрольному досліді без ряски спостерігали незначне зниження концентрації іонів Феруму у модельному розчині до $1,8 \text{ мг/дм}^3$, що можна пояснити утворенням нерозчинного гідроксиду феруму $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який випадає в осад.

Отже, можна зазначити, що надалі доцільно обирати конструктивні параметри біореактора у відповідності з тривалістю очищення стічної води з допомогою ряскових 8 год.

4.1.2 Вивчення впливу питомої біомаси ряски на ступінь видалення іонів Феруму з води

Визначення впливу величини біомаси ряски на ефект очищення стічних вод від іонів Феруму проводили з метою встановлення необхідної її кількості в біореакторі для ефективного очищення води. Початкова концентрація іонів Феруму в стічній воді становила $2,0 \text{ мг/дм}^3$. При порівнянні ефектів очищення від іонів Феруму за різної питомої біомаси В: 8 ± 1 ; 13 ± 1 ; 17 ± 1 і $25 \pm 1 \text{ г/дм}^3$, встановили їх лінійне зростання при збільшенні В (рис. 4.2 і рис. 4.3). Товщина шару ряски в біореакторі становила від 1 до 4 мм.

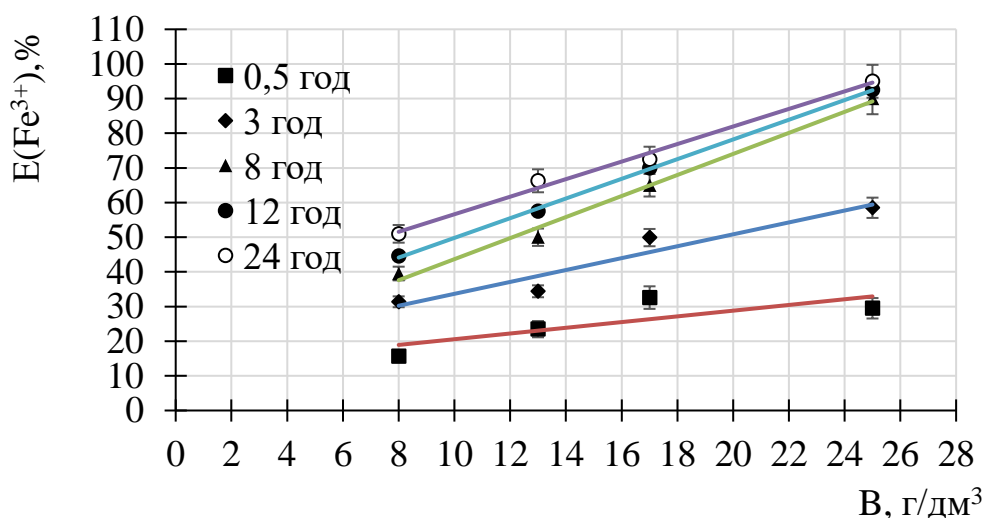


Рис. 4.2 Зміна ефекту очищення стічних вод від іонів Феруму(III) в залежності від величини питомої біомаси ряски за початкової концентрації іонів Феруму $2,0 \text{ мг/дм}^3$ при тривалості процесу очищення від 0,5 до 24 год

З лінійних функцій, наведених на рис. 4.2, видно, що зі збільшенням тривалості очищення модельного розчину в біореакторі з ряскою зростає ефект його очищення модельного розчину від іонів Феруму – з 16 до 31% при

тривалості процесу 0,5 год; з 31% до 49% при тривалості очищення 3 год; з 40 до 90% - 8 годин.

На рис. 4.3 ефект очищення при тривалості очищення 8 годин при збільшенні V від 8 ± 1 до 25 ± 1 г/дм³ зростає з 40 до 90 %.. При цьому подальше збільшення тривалості процесу з 8 до 24 год не призводить до значного зростання ефекту очищення – від 40 до 50% для $V = 8 \pm 1$ г/дм³ (товщина ряски 1 мм); від 90 до 92% при $V = 25 \pm 1$ г/дм³ (товщина ряски 3-4 мм).

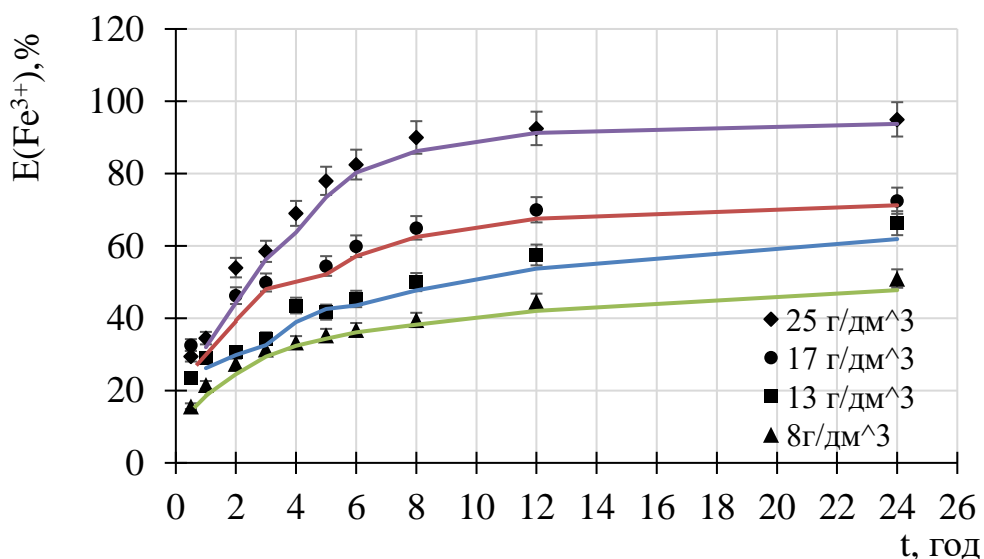


Рис. 4.3 Графік залежності ефекту очищення стічних вод за іонами Феруму(III) від тривалості очищення за початкової концентрації іонів Феруму 2,0 мг/дм³

Отже, враховуючи отримані залежності ефекту очищення від тривалості та кількості питомої біомаси при сталій вихідній концентрації іонів Феруму 2,0 мг/дм³, раціональні параметри процесу очищення будуть такі: тривалість - 8 год; питома біомаса - 25 ± 1 г/дм³ за товщини шару біомаси на поверхні води - 3-4 мм.

4.1.3 Вплив концентрації іонів Феруму в модельному розчині на ефект видалення іонів Феруму в біореакторі з рясковими

Дослідження процесу очищення стічних вод від іонів Феруму в біореакторі з рясковими за різної вихідної концентрації іонів Феруму проводили для

встановлення ефектів очищення від іонів Феруму та концентрації іонів Феруму в очищеній стічній воді в залежності від тривалості, що дозволило оцінити вплив вихідної концентрації іонів Феруму на ефект очищення води від них і питому швидкість видалення іонів Феруму рясковими.

В умовах контактного режиму в біореакторі з рясковими (підпункт 2.1.3.1) за вихідної концентрації іонів Феруму у модельних розчинах – $4,0 \text{ мг/дм}^3$ і початкових величин питомої біомаси, г/дм^3 : 8 ± 1 ; 17 ± 1 ; 25 ± 1 , були отримані графічні залежності, представлені на рис. 4.4. Показник рН води становив 6,8-7,0. За контроль було прийнято результати очищення модельного розчину в біореакторі без ряски.

Результати очищення модельних розчинів у біореакторі за тривалості до 48 годин (рис. 4.4) показали зниження концентрації іонів Феруму III в залежності від тривалості за різних величин питомої біомаси.

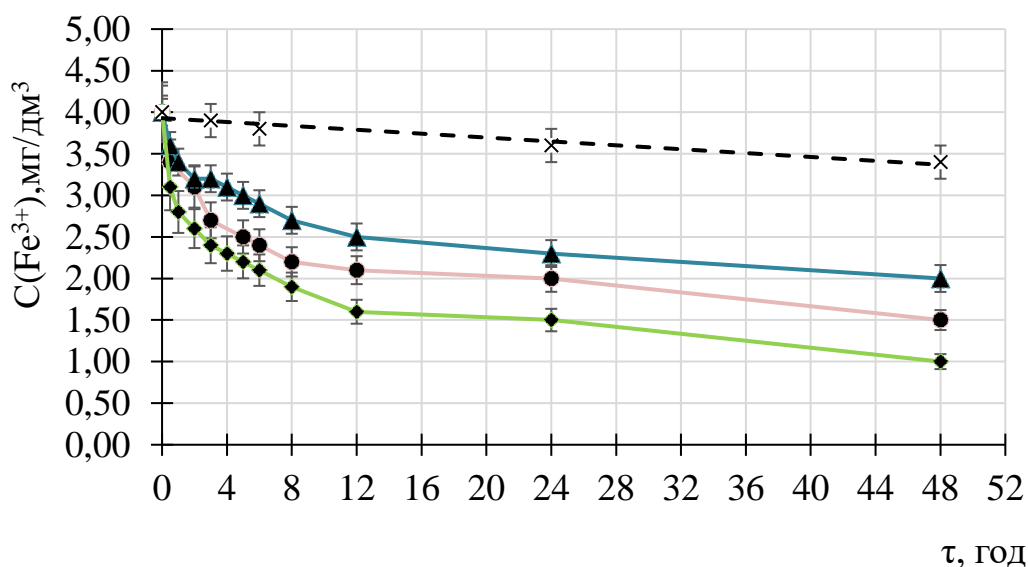


Рис. 4.4 Зміна концентрації іонів Феруму (III) від тривалості процесу очищення за питомих величин біомаси, г/дм^3 :

▲ – 8; • – 17; ◆ – 25; х – контроль

Отримані залежності свідчать про те, що у процесі очищення модельного розчину в біореакторі з ряскою спостерігали різке зниження концентрації іонів Феруму в очищеній воді до $2,6 \text{ мг/дм}^3$ за тривалості - 8 год і питомої біомаси

ряски 8 ± 1 г/дм³. Ефект очищення при цьому становив 35%. При збільшенні тривалості процесу очищення до 48 годин за такої ж біомаси досягнуто концентрації іонів Феруму в очищеній воді 2,0 мг/дм³ та ефекту очищення 50%. За більшої питомої біомаси - 17 ± 1 г/дм³, концентрація іонів Феруму в очищеній воді через 8 годин становила 2,2 мг/дм³. При збільшенні тривалості процесу очищення до 48 годин за такої ж біомаси досягнуто концентрації іонів Феруму в очищеній воді 1,5 мг/дм³.

Як видно з графіків, за найбільшої питомої біомаси 25 ± 1 г/дм³ було досягнуто концентрації іонів Феруму в очищеній воді – 1,9 мг/дм³ за тривалості 8 годин, тоді як за тривалості процесу очищення – 48 годин концентрація іонів Феруму в очищеній воді була 1,0 мг/дм³ та ефект очищення - 75 %.

В контролі без біомаси ряски спостерігали лінійне зниження концентрації іонів Феруму в очищеному модельному розчині від 4 до 3,4 мг/дм³ на 48 годину очищення. Таке зниження можна пояснити тим, що модельні розчини мали рН 6,8-7,0, а сполуки Fe (III) в середовищі з рН вище 4 можуть випадати в осад у формі гідроксиду, відповідно до діаграми Пурбе. Проте, діаграма Пурбе не враховує метастабільний стан Феруму, наприклад у комплексах з органічними сполуками – в модельному розчині це Трилон Б. Контрольні дослідження показали, що зниження концентрації іонів феруму в очищеній воді частково відбувається за рахунок хімічних процесів згаданих вище.

Із наведених на рис. 4.4 графіків очевидно, що при біомасах ряски, г/дм³: 8 ± 1 ; 17 ± 1 ; 25 ± 1 , концентрації іонів Феруму в очищених модельних розчинах знижуються при збільшенні тривалості, починаючи від 2 год, за приблизно паралельними кривими.

Отже, з отриманих результатів можна рекомендувати при розробці технології очищення стічних вод від сполук феруму величину питомої біомасу ряски – 25 ± 1 г/дм³, оскільки при раціональній тривалості 8 год, визначеній в 4.1.2, за такої біомаси концентрація іонів Феруму в очищеній воді була найнижчою – 1,9 мг/дм³.

Питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими, яка була визначена за формулою (2.3), зменшується при збільшенні тривалості процесу очищення (рис. 4.5) і стрімке падіння питомої швидкості видалення іонів Феруму рясковими спостерігали в перші 2 години очищення з 1,1 до 0,5 мг/(г·доба) і з 1,8 до 0,7 за вихідних концентрації іонів Феруму, відповідно, 2,0 і 4,0 мг/дм³, а при подальшому зростанні до 88 швидкість становиться майже однакою і далі при збільшенні до 24 год змінюється незначне. За тривалості очищення понад 8 год питомі швидкості видалення іонів Феруму рясковими майже однакові для модельних розчинів з вихідними концентраціями іонів Феруму 2,0 і 4,0 мг/дм³. Так, найбільша різниця між питомими швидкостями видалення іонів Феруму отримана за тривалості процесу – 1 год. За початкової концентрації – 2 мг/дм³, ρ становить 1,1 мг/(г·доба), а за 4 мг/дм³ – $\rho = 1,80$ мг/(г·доба).

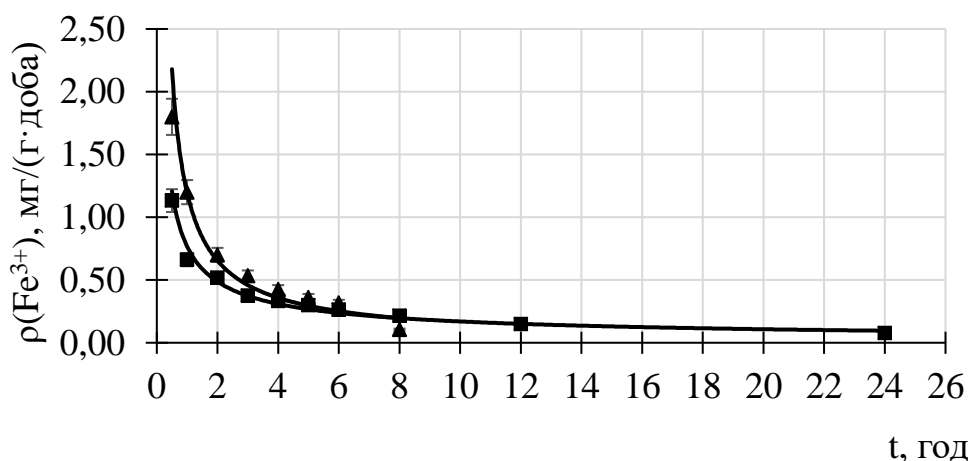


Рис. 4.5 Зміна питомої швидкості видалення іонів Феруму III з модельного розчину в залежності від тривалості за різної вихідної концентрації іонів Феруму III, мг/дм³: ■ – 2,0; ▲ – 4,0;

В подальшому необхідно провести дослідження процесу очищення стічних вод від іонів Феруму у проточному режимі для встановлення раціональних параметрів: тривалості; питомої біомаси ряски в біореакторі; питомої швидкості видалення іонів Феруму рясковими; потужності біореактора щодо видалення іонів Феруму.

4.2 Дослідження динаміки процесу очищення модельного розчину від іонів Феруму у проточному режимі

Для проведення очищення води від іонів Феруму використовували експериментальний біореактор (пункт 2.1.1 і підпункт 2.1.3.2). Модельний розчин (розділ 2.1.3.1) подавали в біореактор з витратами від 2,4 до 7,2 дм³/доба. Тривалість процесу очищення змінювали від 8 до 24 годин. Швидкість руху води в біореакторі становила від 0,05 см/год до 0,15 см/год. Глибина води в біореакторі – 3,8 см.

Вихідні концентрації іонів Феруму у модельних розчинах приймали 2,0 і 4,0 мг/дм³. Відбір проб води здійснювали на виході з біореактора кожену добу. Визначали динаміку концентрації іонів Феруму в очищеній воді протягом періоду роботи біореактора – 7 і 21 доба.

Біомасу ряски *Lemma minor*, вирощену в культиваторі (розділ 2.1.2) зі складом, наведеним у табл. 2.1, вносили у кількості від 8 до 33 г/дм³ з абсолютною похибкою $\pm 0,2$ г/дм³ для встановлення її впливу на ступінь очищення води від іонів Феруму.

Товщина шару ряскових (листеців рослини) в біореакторі становила 1-4 мм. Довжина корінців становила від 3 до 9 мм. Освітлення забезпечували люмінесцентною лампою зі світловим днем 12 год/доба. Ефект очищення води від іонів Феруму обчислювали за формулою 2.1.

На підставі отриманих результатів обчислили питоме навантаження на ряску за іонами Феруму за формулою (2.2), питомі швидкості видалення іонів Феруму ряскою за формулою (2.3), потужності біореактора щодо видалення іонів Феруму за формулою (2.4).

4.2.1 Дослідження морфологічних ознак *L. minor* при тривалій роботі біореактора і динаміки концентрацій іонів Феруму III в очищеній воді

Встановлення наявності морфологічних змін ряски під час роботи біореактора необхідне для визначення частоти заміни біомаси *L. minor* в біореакторі на свіжу з культиватора. Для встановлення морфологічних ознак та їх зміни застосовували мікроскопування (розділ 2.4.2), за яким порівнювали зразки до внесення у біореактор та після його роботи протягом певного часу за проточних умов, описаних в підпункті 2.1.3.2.

Модельний розчин подавали в біореактор з ряскою з різними витратами – від 2,4 до 7,2 дм³/доба, що змінювало тривалість процесу очищення в біореакторі з ряскою. Швидкість руху води в біореакторі становила від 0,05 см/год до 0,15 см/год. Відбір проб води проводили на вході і виході з біореактора кожену добу. Глибина води в біореакторі становила 3,8 см, площа водяного дзеркала - 682 см². Режим освітлення в біореакторі – 12 год/добу, забезпечували люмінесцентною лампою OSRRAM L 15 W/77. Визначення приросту біомаси ряски проводили за гравіметричним методом, наведеним у пункті 2.4.2. Для цього порівнювали біомаси до та після 7 діб перебування в біореакторі, який працював в проточному режимі. Абсолютна похибка визначення становить ± 1 г/дм³.

Товщина шару ряски $h_{\text{ряски}}$ в біореакторі становила 1-2 мм при питомій біомасі - 8 і 13 г/дм³; $h_{\text{ряски}}$ – 3-4 мм при питомій біомасі 17 і 25 г/дм³; $h_{\text{ряски}}$ – 5-6 мм при питомій біомасі 33 г/дм³.

Зростання біомаси ряски в установці в проточних умовах спостерігали лише за кількості біомаси 8 г/дм³. Питома біомаса зросла до 10,2 г/дм³ за 7 діб – питомий приріст становив 0,04 доба⁻¹. При питомих біомасах ряски – 13, 17, 25 г/дм³, приросту біомаси не спостерігали. Таке явище можна пояснити відсутністю вільної площі водяного дзеркала, необхідної для росту ряски. З мікрофотографій зразків ряски, наведених на рис. 4.6, не виявлено змін кольору,

форми, розмірів листеців рослин через 7 діб роботи біореактора в режимі очищення модельного розчину, який містив іони феруму. Отже, морфологічних змін в рясці не було помічено.

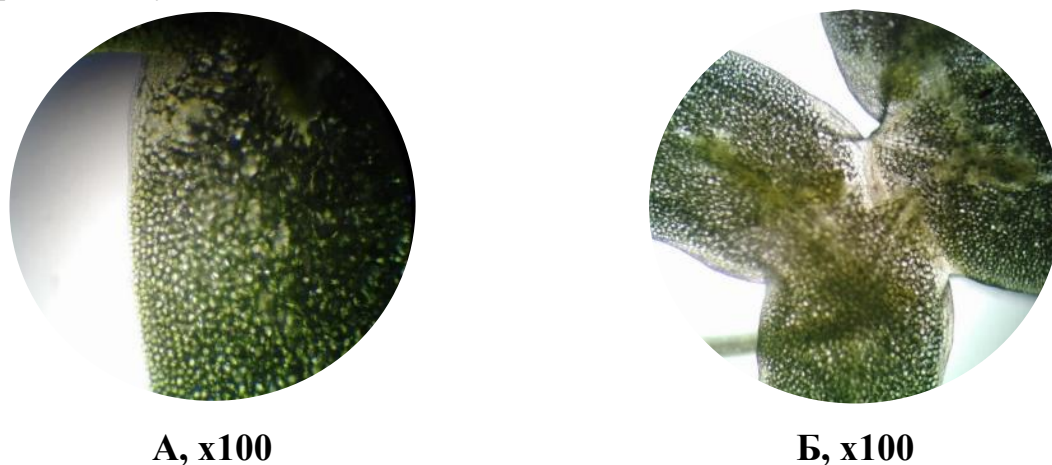


Рис. 4.6 Мікрофотографії зразків *L. minor* до (А) та після (Б) роботи біореактора протягом 7 діб

В проточному біореакторі досліджували динаміку концентрації Феруму в модельних розчинах за різної тривалості роботи біореактора - 7 і 21 доба, що наведено на рисунках 4.7 і 4.8.

За вихідної концентрації іонів Феруму у розчині на вході в біореактор $2,0 \text{ мг/дм}^3$ при питомій біомасі ряски - $33 \pm 1 \text{ г/дм}^3$ та тривалості очищення 24 год через 4 доби роботи біореактора спостерігали зростання у очищеній воді концентрації іонів Феруму від $0,10 \text{ мг/дм}^3$ до $0,20 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 4.7). Через 7 діб концентрація іонів Феруму в очищеній воді на виході з біореактора збільшилась до $0,30 \text{ мг/дм}^3$. Отже, можна відмітити зростання концентрації іонів Феруму в очищеній воді при роботі біореактора протягом 7 діб.

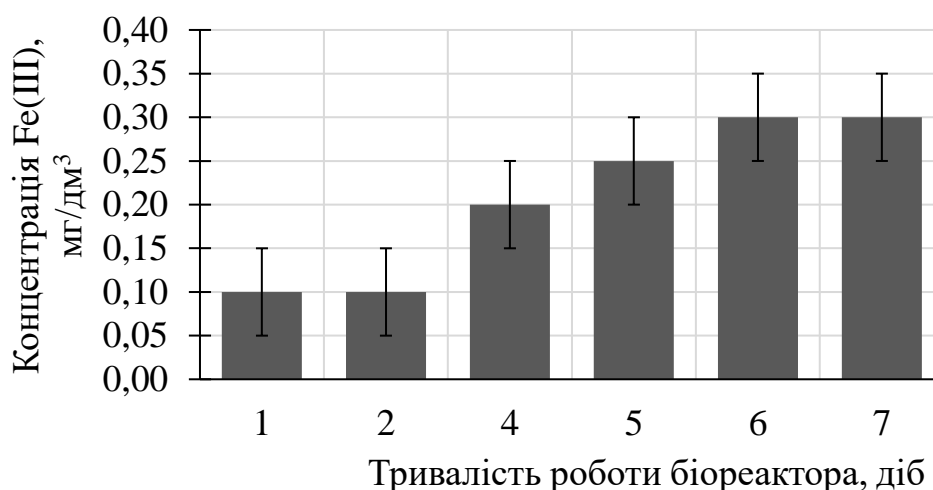


Рис. 4.7 Динаміка концентрації іонів Fe^{3+} в очищеній воді в залежності від тривалості роботи біореактора за вихідної концентрації іонів Fe^{3+} 2,0 мг/дм³, тривалості процесу очищення 24 год, питомої біомаси 33 ± 1 г/дм³

Для того, щоб перевірити явище можливого виснаження ремедіаційної здатності ряски, було досліджено динаміку концентрацій іонів Феруму в очищеній воді протягом періоду роботи біореактора 21 доба за вихідної концентрації іонів Fe^{3+} 2 мг/дм³, питомої біомаси ряски 13 ± 1 мг/дм³, тривалості процесу 8 годин, температури води 18-23 °C (рис. 4.8).

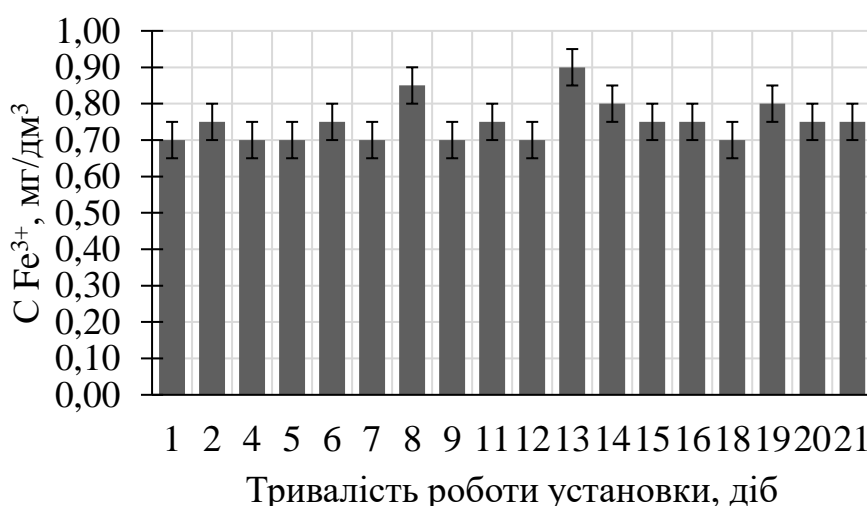


Рис. 4.8 Динаміка концентрації іонів Fe^{3+} в очищеній воді в залежності від тривалості роботи біореактора за вихідної концентрації іонів Fe^{3+} 2,0 мг/дм³, тривалості очищення 8 год, питомої біомаси 13 ± 1 г/дм³

Так як отримані концентрації іонів феруму в очищеній воді на виході з біореактора протягом періоду роботи біореактора 21 доба коливаються незначно - 0,7-0,9 мг/дм³, то це свідчить про стабільність біосорбційних властивостей ряски в процесі очищення води – здатність до відновлення іонів Fe³⁺ до Fe²⁺ на клітинній мембрані за допомогою хелатредуктази, транспорту іонів Fe²⁺ в клітину за допомогою білків-переносників, де ці іони зв'язується з нікотинамідом і розподіляються в клітині для синтезу феридоксинів, цитохромів, ферментів та запасуються у вигляді феритину в хлоропластах (підрозділ 3.1).

4.2.2 Визначення раціональних параметрів очищення стічних вод від іонів Феруму в проточних умовах

Дослідження проводили у проточному режимі роботи біореактора, в якому визначали концентрації іонів Феруму в очищеній воді в залежності від питомої біомаси ряски, вихідної концентрації іонів Феруму для перевірки раціональних параметрів, отриманих в контактних умовах: питома біомаса – 25 г/дм³; тривалість очищення – 8 год.

Результати, одержані за початкової концентрації іонів Феруму 2,0 мг/дм³ і питомої біомаси ряски 8±1 г/дм³ (рис. 4.9), вказують на коливання концентрації іонів Феруму від 1,1 до 0,90 мг/дм³ в очищеній воді з ефектом очищення від 45 до 55 %, відповідно.

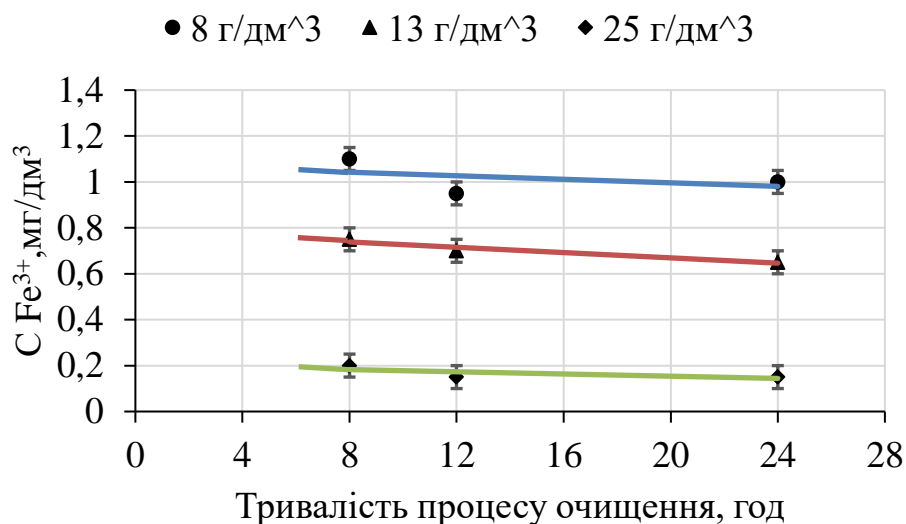


Рис. 4.9 Залежність концентрації іонів Fe^{3+} в очищеній воді з біореактора від тривалості процесу за питомих біомас ряски 8; 13; 25 г/дм^3 і початкової концентрації Феруму 2,0 мг/дм^3

За питомої біомаси ряски $13 \pm 1 \text{ г/дм}^3$ концентрації іонів Феруму в очищеній воді на виході з біореактора становили від 0,70 мг/дм^3 до 0,60 мг/дм^3 , ефект очищення – від 65 до 70 %. Коливання концентрацій іонів Феруму знаходились в межах похибки аналізу.

При питомій кількості біомаси $25 \pm 1 \text{ г/дм}^3$ концентрації іонів Феруму в очищеній воді на виході з біореактора становили від 0,20 до 0,15 мг/дм^3 , ефект очищення - 90-93%, відхилення – в межах похибки вимірювання.

З отриманих в результаті проведених досліджень залежностей очевидно зниження концентрацій іонів Феруму в очищеній воді на виході з біореактора при збільшенні питомої біомаси ряски з $8 \pm 1 \text{ г/дм}^3$ до $25 \pm 1 \text{ г/дм}^3$. Слід зазначити, що збільшення питомої біомаси ряски в біореакторі призводить до зниження концентрації іонів Феруму в очищеному модельному розчині з 1,1 до 0,2 мг/дм^3 , ефектів очищення – з 50 до 94 % (рис. 4.9).

Результати досліджень щодо очищення стічних вод від іонів Феруму у проточному режимі роботи біореактора з рясковими, одержані за початкової концентрації іонів Феруму 4,0 мг/дм^3 , питомої біомаси ряски 25 г/дм^3 і

тривалості процесу очищення 8 год показали зниження концентрації іонів Феруму у очищеній воді на виході з біореактора до $1,90 \pm 0,1$ мг/дм³ (рис. 4.10). Так, за тривалості очищення 12 годин концентрація іонів Феруму в очищеній воді становила $1,7 \pm 0,1$ мг/дм³; 24 години – $1,6 \pm 0,1$ мг/дм³; 48 годин – $1,0 \pm 0,1$ мг/дм³.

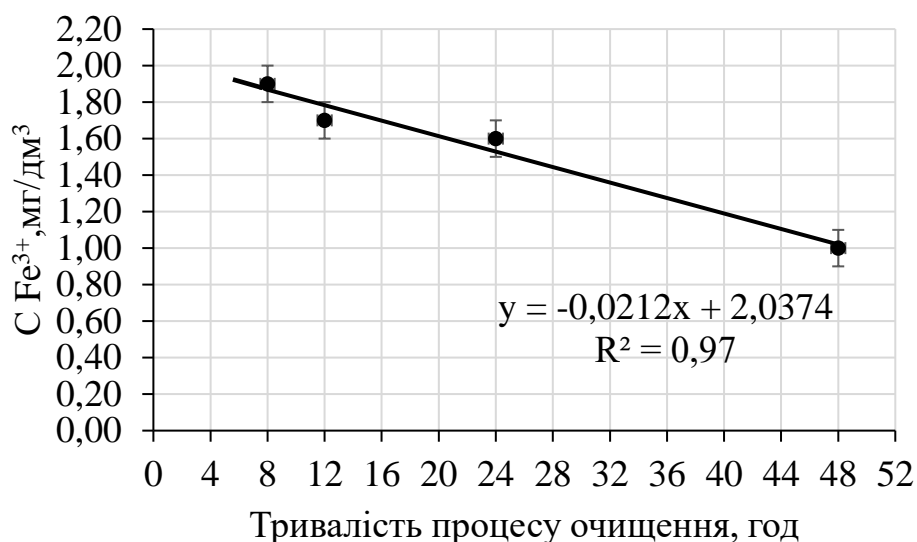


Рис. 4.10 Зміна концентрації іонів Fe³⁺ в очищеній воді в залежності від тривалості процесу очищення за початкової концентрації іонів Феруму 4,0 мг/дм³ та питомої кількості біомаси 25 ± 1 г/дм³

Отже, з отриманих результатів (рис. 4.9) очевидно, що при початковій концентрації іонів Феруму 2,0 мг/дм³ концентрація їх в очищеній воді досягала 0,2 мг/дм³, ефект очищення - 90%, при таких параметрах - питомій біомасі 25 ± 1 г/дм³ і тривалості очищення 8 год, що підтверджує вибір даних параметрів як раціональних в контактних умовах.

4.2.3 Встановлення величини технологічних параметрів очищення стічних вод від іонів феруму в біореакторі з рясковими в проточних умовах

Визначення параметрів технології очищення стічних вод в експериментальному біореакторі з рясковими дозволить масштабувати біореактор для його впровадження на виробництві для видалення із стічних вод

іонів Феруму. Тому було поставлено завдання щодо визначення таких технологічних показників: питоме навантаження на ряску за іонами Феруму q_{Fe} , мг/(г·доба); питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими ρ , мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму Π_{Fe} , мг/(дм³·доба), які дозволяють визначити об'єм та конструктивні розміри біореактора з ряскою за відомими витратою стічних вод і вихідною концентрацією в них іонів Феруму, а також необхідну біомасу ряски в споруді та її товщину на поверхні водяного дзеркала. Розрахунок технологічних показників виконано, відповідно до формул, наведених у підпункті 2.1.3.2.

Як очевидно з графіків, наведених на рис. 4.11, спостерігається зменшення навантаження на ряску за іонами Феруму при збільшенні тривалості очищення з 8 до 24 годин для всіх досліджених питомих біомас ряски: 8; 13 і 25 г/дм³. Зокрема, для питомої біомаси 8 г/дм³ при збільшенні тривалості від 8 до 24 год. навантаження на ряску за іонами Феруму знизилось з 0,75 до 0,25 мг/(г·доба).

При зменшенні питомої біомаси від 25 г/дм³ до 8 г/дм³, як показали графічні залежності, навантаження на ряску за іонами Феруму збільшується (рис. 4.11).

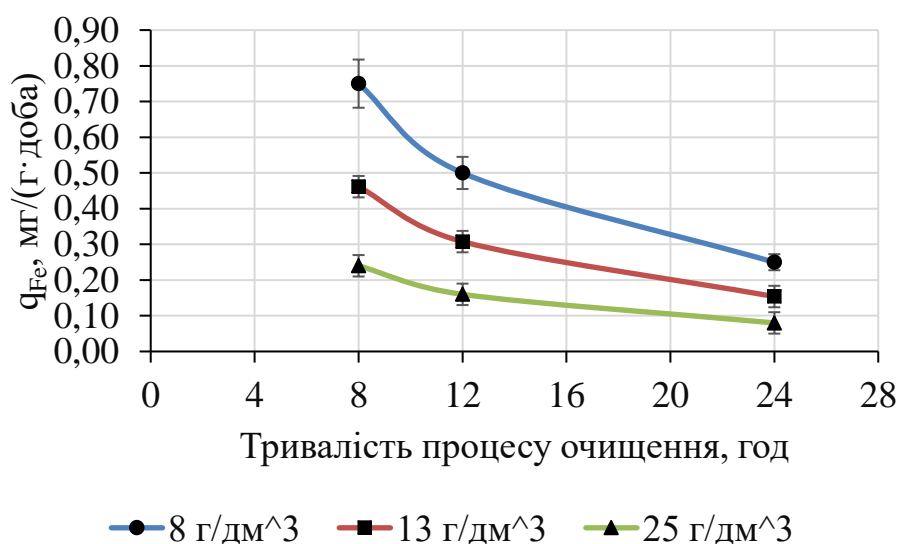


Рис. 4.11 Залежність питомого навантаження на ряску за іонами Феруму від тривалості процесу очищення за початкової концентрації Феруму 2 мг/дм³ та питомих біомас ряски: 8±1; 13±1; 25±1 г/дм³

Враховуючи раціональні параметри очищення: тривалість 8 год і питома біомаси 25 г/дм^3 , з рисунку 4.11 встановлено раціональне навантаження на ряску за іонами феруму – $0,24 \text{ мг/(г·доба)}$.

З графіків на рис. 4.12 встановлено, що питома швидкість видалення іонів Феруму ряскою знижується з $0,20$ до $0,07 \text{ мг/(г·доба)}$ зі збільшенням тривалості процесу очищення (рис. 4.12) за біомаси 25 мг/дм^3 .

Було встановлено з графічних залежностей, наведених на рис. 4.12, що за тривалості очищення 8 годин питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими зменшується з $0,34$ до $0,25 \text{ мг/(г·доба)}$ із збільшенням питомої біомаси ряски з 8 до 25 г/дм^3 .

Для встановлених раціональних параметрів очищення стічних вод від іонів Феруму: тривалість 8 год; питома біомаса 25 г/дм^3 , з рисунку 4.12 визначено раціональну питому швидкість видалення іонів Феруму рясковими – $0,20 \text{ мг/(г·доба)}$.

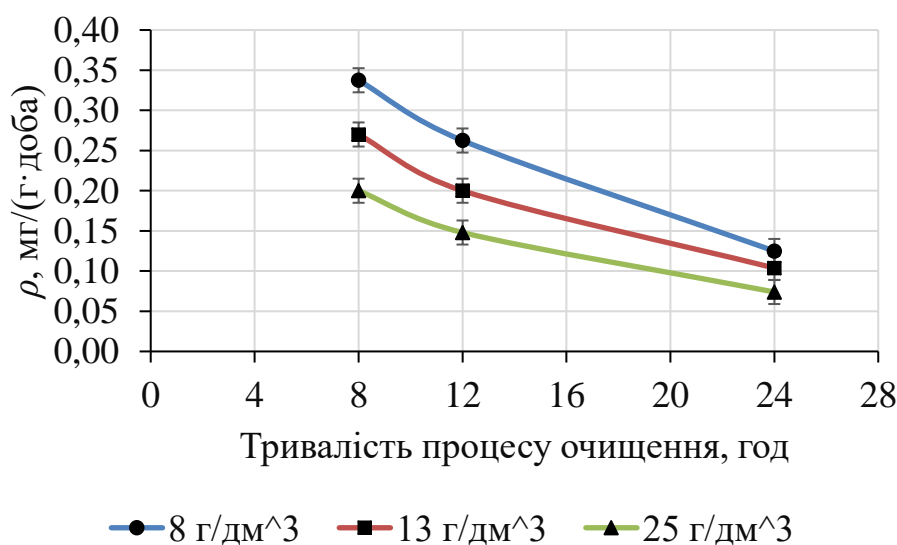


Рис. 4.12 Зміна питомої швидкості видалення іонів Феруму рясковими в залежності від тривалості процесу очищення за вихідної концентрації Fe^{3+} в стічній воді – $2,0 \text{ мг/дм}^3$ та питомих біомас ряски:
 8 ± 1 ; 13 ± 1 ; $25 \pm 1 \text{ г/дм}^3$

За результатами обчислень потужності біореактора щодо видалення іонів Феруму, виконаних на підставі отриманих результатів за формулою (2.6), побудовані графіки, наведені на рис. 4.13. Як видно із залежностей, потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму знижується зі збільшенням тривалості процесу очищення (рис. 4.13) за всіх величин питомої біомаси: 8; 13 і 25 г/дм³. При тривалості очищення 8 годин потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму збільшується з 2,7 до 5,0 мг/(г·доба) із збільшенням питомої біомаси ряски.

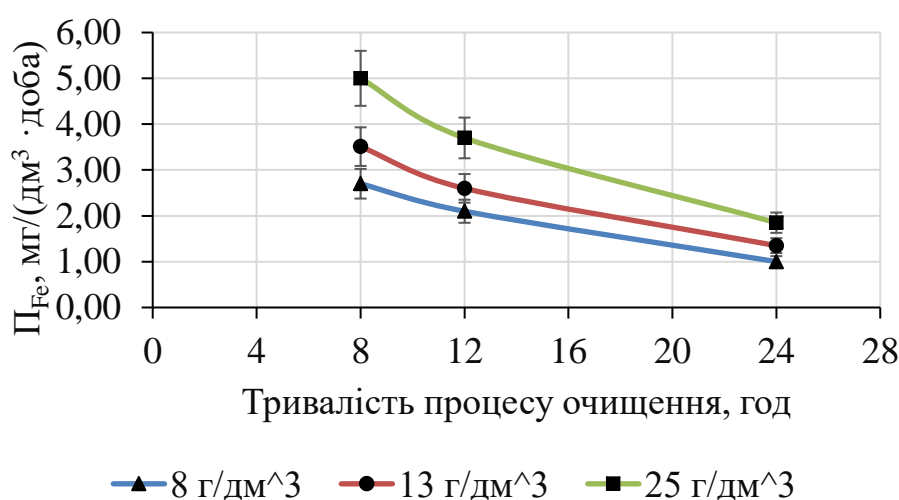


Рис. 4.13 Зміна потужності біореактора щодо видалення іонів феруму в залежності від тривалості процесу очищення за вихідної концентрації Fe^{3+} в стічній воді – 2,0 мг/дм³ та питомих біомас ряски 8 ± 1 ; 13 ± 1 ; 25 ± 1 г/дм³

За встановлених раніше раціональних параметрів очищення стічних вод від іонів Феруму: тривалість 8 год і питома біомаса 25 г/дм³, з рисунку 4.13 визначено раціональну потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму – 5,0 мг/(дм³·доба).

Отже, раціональними параметрами технології очищення стічних вод від іонів Феруму при початковій їх концентрації у стічній воді 2,0 мг/дм³ є такі: питома навантаження на ряску за іонами Феруму q_{Fe} – 0,24 мг/(г·доба); питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими ρ – 0,20 мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму P_{Fe} – 5,0 мг/(дм³·доба).

4.3 Видалення іонів Феруму рясковими зі стічних вод картонно-паперової фабрики

Для встановлення закономірностей вилучення іонів Феруму з води рясковими зручними є модельні розчини, оскільки вони приготовлені з дозуванням у воду певних речовин у встановлених концентраціях і не містять додаткових домішок, проте вони не можуть замінити реальні стічні води, складні і багатокомпонентні за забрудненнями, їх фізико-хімічним складом і ступенем дисперсності, наприклад, стічні води картонно-паперових фабрик. Якісний і кількісний склад таких стічних вод важко відтворити штучно, тому для встановлення технологічних параметрів їх очищення були проведені дослідження на стічних водах, проби яких були відібрані на очисних спорудах Понінківської картонно-паперової фабрики. Дослідження на реальних стічних водах дозволять встановити відмінності у параметрах процесу очищення від іонів Феруму порівняно з результатами, отриманими на модельних розчинах, оскільки, очевидно, матиме місце вплив різноманітних речовин, які містяться в стічних водах картонно-паперової фабрики, яких не було у модельних розчинах.

Метою дослідження було встановлення раціональної тривалості аерації стічних вод картонно-паперової фабрики з активним мулом для ефективного біологічного очищення, визначення впливу показника ХСК біологічно очищених стічних вод на ефективність їх доочищення від сполук Феруму з використанням ряски.

Стічні води картонно-паперової фабрики, показники забруднень яких наведено в табл. 4.1, характеризуються високим вмістом органічних речовин за показником ХСК. Відношення показника БСК₅ до ХСК становить 0,65, що показує високий вміст у стічній воді важкоокиснюваних органічних речовин, представлених продуктами часткового гідролізу целюлози (дисахариди, трисахариди, целобіоза), крохмалем, а також іншими забрудненнями – завислими речовинами, вуглеводами, білками, жирами, сполуками Феруму,

нітратами, фосфатами, сульфатіми, сульфідами та ін. Показник рН становив в середньому 6,55.

Таблиця 4.1

Середні показники стічних вод Понінківської картонно-паперової фабрики

Найменування показника	Розмірність	Величина
рН	-	6,55
Завислі речовини	мг/дм ³	1000
ХСК	мгО ₂ /дм ³	1300
БСК ₅	мгО ₂ /дм ³	650
Концентрація іонів:		
Ферум ІІІ	мг/дм ³	2,0
азот амонійний	мг/дм ³	1,2
нітрити	мг/дм ³	0,038
нітрати	мг/дм ³	12
фосфати	мг/дм ³	6,5
сульфати	мг/дм ³	69
сульфіди	мг/дм ³	9,0

Експериментальні дослідження з біологічного очищення стічних вод Понінківської картонно-паперової фабрики проводили в експериментальному біореакторі періодичної дії об'ємом 150 см³, обладнаному аератором з компресором RESUN air-pump AC-9602. В реакторі спочатку здійснювали біологічне очищення стічної води об'ємом 150 см³ з використанням активного мулу дозою – 2,1 г/дм³. Для цього забезпечували аерацію стічних вод протягом 2, 3, 4, 5 та 6 годин. Після біологічного очищення аерацію відключали, і в реакторі відбувалось відстоювання стічної води протягом 2 годин. Очищену стічну воду видаляли з реактора, а активний мул аерували протягом 17-20 годин для регенерації.

За отриманими результатами побудовано залежності показника ХСК від тривалості аерації при біологічному очищенні стічної води (рис. 4.14). Як очевидно, за тривалості аерації 2 години спостерігали зниження ХСК з 1300 до

520 $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$. Таке зниження можна пояснити перебігом процесів адсорбції та окиснення легкоокиснюваних органічних речовин (білки, жири, вуглеводи, крохмаль, продукти часткового гідролізу целюлози) мікроорганізмами активного мулу. Збільшення тривалості аерації до 6 годин не призводить до зменшення показника ХСК, що можливо пов'язано з прийнятою дозою активного мулу - 2,1 г/дм, якої виявилось мало для сорбції більшої кількості органічних речовин та більшого зниження ХСК під час аерації стічної води.

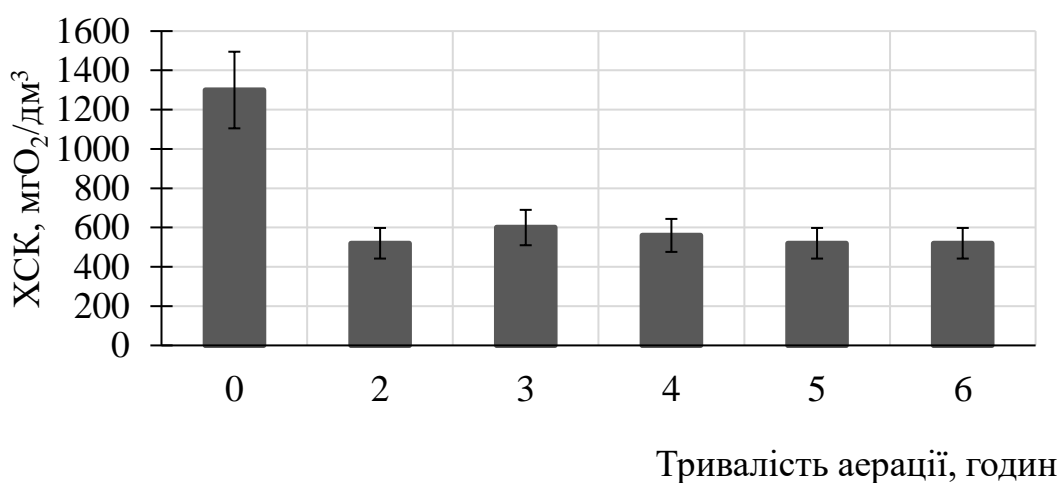


Рис. 4.14 Зміна показника ХСК стічної води картонно-паперової фабрики в залежності від тривалості аерації в біореакторі

Отже, раціональна тривалість аерації при біологічному очищенні стічних вод картонно-паперової фабрики з використанням з активного мулу може бути прийнята 2 години, що забезпечить зниження ХСК стічної води на 60%. Активний мул із сорбованими органічними забрудненнями рекомендується регенерувати протягом не менше 17 год з аерацією його для забезпечення мікроорганізмів киснем для перебігу процесів аеробної деструкції органічних речовин в клітинах бактерій. Регенерований активний мул може бути знову використаний для біологічного очищення нових порцій стічної води картонно-паперової фабрики.

Для подальшого доочищення стічної води від іонів Феруму використовували біореактор з ряскою, куди подавали біологічно очищену стічну воду з ХСК - 520 $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$, концентрацією іонів Феруму III – 1,7 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Для

порівняння було виконано дослідження щодо видалення сполук Феруму в біореакторі з ряскою з неочищеної біологічно стічної води з ХСК - $1300 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, концентрацією іонів Феруму ІІІ – $2,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

В ємності з ряскою об'ємом 40 мл вносили проби стічної води, додавали ряску у кількості 1 г (питома біомаса - $25 \text{ г}/\text{дм}^3$) і витримували протягом 8; 24; 48 годин з освітленням - 12 год на добу. В результаті було отримано результати, наведені на рис 4.15.

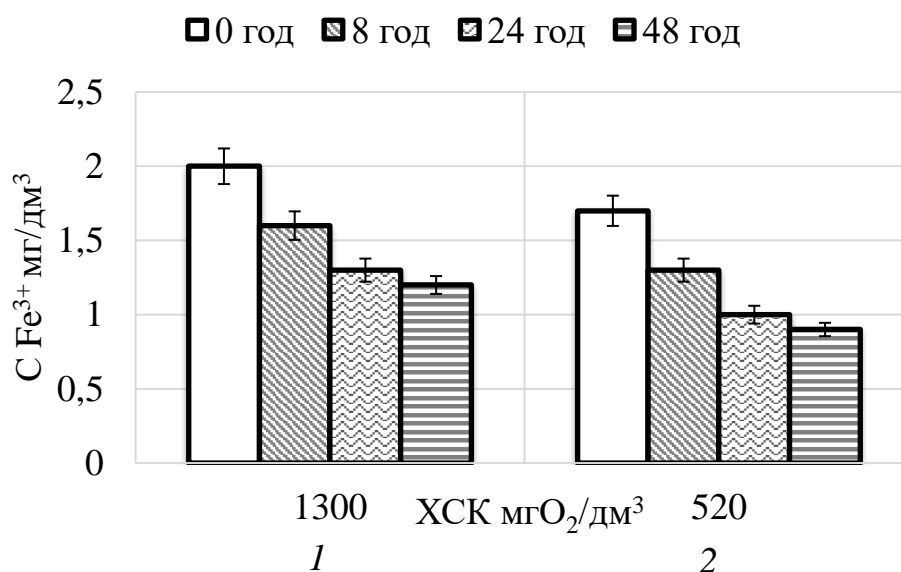


Рис. 4.15 Зміна концентрації іонів Феруму в стічній воді картонно-паперової фабрики в залежності від ХСК за тривалості контакту з *Lemna minor* 8; 24; 48 год:

1 – неочищена біологічно стічна вода з ХСК - $1300 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$;

2 – біологічно очищена стічна вода з ХСК - $520 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$

У неочищеній біологічно стічній воді з ХСК – $1300 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ і концентрацією іонів Феруму $2 \text{ мг}/\text{дм}^3$ після контакту з ряскою спостерігали зниження концентрації Fe^{3+} до $1,6 \text{ мг}/\text{дм}^3$ за 8 год контакту з ефектом очищення 20%; до $1,3 \text{ мг}/\text{дм}^3$ за 24 год і до $1,2 \text{ мг}/\text{дм}^3$ за 48 год контакту з ефектами очищення, відповідно, 35 і 40%. Для біологічно очищеної стічної води з ХСК - $520 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, зниження концентрації іонів Fe^{3+} становило від $1,7 \text{ мг}/\text{дм}^3$ до $1,3$;

1,0; 0,9 мг/дм³, відповідно, за 8, 24 та 48 годин контакту з ряскою, з ефектами очищення, відповідно, 24, 41, 47%.

Отже, при зменшенні показника ХСК з 1300 до 520 мгО₂/дм³ збільшується ефект очищення стічних вод від іонів Феруму ІІІ з 20 до 24% з використанням ряски за тривалості 8 год, а при збільшенні тривалості до 24 і 48 годин цей ефект зростає, відповідно, з 35 до 41% (тривалість 24 год) і з 40 до 47 % (тривалість 48 год). Тому зниження показника ХСК в стічних водах картонно-паперової фабрики дозволяє досягти вищих ефектів очищення від іонів Феруму ІІІ в біореакторі з ряскою.

Отримані результати дають можливість рекомендувати біотехнологію з використанням ряскових застосовувати після біологічного очищення стічних вод від органічних забруднюючих речовин на стадії доочищення стічних вод від сполук феруму.

4.4 Дослідження можливості і ефективності застосування струменевих аераторів для біологічного очищення стічних вод

Відомо, що струменеві системи аерації мають ряд переваг над пневматичними в насиченні води киснем. Такими перевагами є висока концентрація розчиненого у воді кисню за рахунок збільшення масопереносу з газової фази в рідку всередині аератора і висока енергоефективність. Нова конструкція аератора, розроблена Інститутом технічної теплофізики НАНУ [146], має велику ефективність масопереносу кисню повітря за рахунок розвиненої поверхні бульбашок повітря, які ежектуються у воду.

Аналіз літературних джерел показав, що на сьогодні невідомо, який вплив здійснюють параметри перемішування в аераторі на процес біологічного очищення стічних вод, структуру пластівців активного мулу та на мікроорганізми – бактерії, найпростіші, коловертки.

Дослідження були направлені на встановлення режиму роботи аераційно-окиснювальної установки (розділ 2): кутової швидкості ω ротора; розмірів отворів в насадці на роторі, на вибір модифікацій конструктивних елементів (ротора, статора), які забезпечать концентрацію розчиненого кисню в очищуваній стічній воді вище 2,0 мг/дм³, на встановлення ступеня очищення стічних вод за показником ХСК, на забезпечення збереження структури пластівців активного мулу та життєздатності мікроорганізмів-очисників води.

Для виконання поставлених задач використовували суміш активного мулу і водопровідної води для визначення режиму роботи установки, за якого не відбуватиметься фізичне руйнування мікроорганізмів активного мулу та суміш активного мулу і господарсько-побутових стічних вод для визначення ефектів аеробного очищення від органічних забруднюючих речовин за показником ХСК.

4.4.1 Вплив кутової швидкості ротора струменевого аератора на активний мул при біологічному очищенні стічних вод

Дослідження параметрів активного мулу проводили в аераційно-окиснювальній установці роторного типу з використанням ротора та статора з насадками різних конструкцій: з отворами та щілинами (розділ 2.2). Кутову швидкість ротора ω задавали від 38 с⁻¹ до 48 с⁻¹, що змінювало витрату води Q в установці від 5,7 до 7,7 м³/год. Об'єм мулової суміші в установці становив 30 дм³, температура її була 21,7° С, тривалість аерації приймали 40 хв. Відбір проб суміші з установки проводили кожні 10 хв. (розділ 2.2). Результати аерації мулової суміші за допомогою струменевого аератора за показником мулового індексу представлено в таблицях 4.2, 4.3. Мікрофотографії активного мулу на вході та на виході з установки представлено на рис. 4.16, 4.17. Концентрація розчиненого кисню у суміші становила 8,4 мг/дм³.

Результати досліджень аерації суміші активного мулу і води в установці роторного типу при кутовій швидкості $\omega = 38$ с⁻¹ при використанні насадки на ротор зі щілинами наведено в таблиці 4.2. Середня доза активного мулу після

аерації становила $0,7 \text{ г/дм}^3$, що нижче вихідної величини - $0,8 \text{ г/дм}^3$, ймовірно, внаслідок механічного подрібнення пластівців активного мулу. Інші параметри активного мулу – об’ємна доза і муловий індекс, наведено в табл. 4.2, свідчать про хороші седиментаційні властивості активного мулу як до, так і після аерації за допомогою струменевого аератора.

За мікрофотографіями (рис. 4.16; додаток В) не виявлено змін розмірів та форми пластівців активного мулу при тривалості аерації 40 хв, найпростіші – раковинні корененіжи, інфузорії, і коловертки життєздатні й активні.

Таблиця 4.2

Параметри активного мулу до та після аерації при кутовій швидкості ротора $\omega = 38 \text{ с}^{-1}$

№№ проб	Середня доза активного мулу, $a_{сер}, \text{ г/дм}^3$	Середня об’ємна доза активного мулу $V_{сер}, \text{ см}^3/\text{дм}^3$	Муловий індекс $I, \text{ дм}^3/\text{г}$	Тривалість аерації, $t, \text{ хв}$
1	$0,8 \pm 0,05$	63 ± 1	79 ± 1	0
2	$0,7 \pm 0,05$	63 ± 1	90 ± 1	40

Отже, встановлено, що за кутової швидкості ротора струменевого аератора 38 с^{-1} пластівці активного мулу зберігають свою структурну цілісність.

Отримані результати аерації суміші активного мулу і води в установці роторного типу при кутовій швидкості $\omega = 48 \text{ с}^{-1}$ наведено в таблиці 4.3. Як показали дані табл. 4.3, спостерігається зниження дози активного мулу з $0,6$ до $0,4 \text{ г/дм}^3$ при збільшенні тривалості аерації в установці до 40 хв.

Як показали отримані дані (табл. 4.3), зменшення дози активного мулу за сухою речовиною призводить до збільшення мулового індексу від 138 до $195 \text{ дм}^3/\text{г}$, що свідчить на погіршення здатності активного мулу до осідання. За мікрофотографіями активного мулу до та після аерації (рис. 4.17; додаток Б) спостерігали подрібнення пластівців активного мулу. Помітні частки детриту

(рис. 4.17, Б), зооглейні скупчення бактерій невеликого розміру. Не спостерігали живих найпростіших та коловертток.

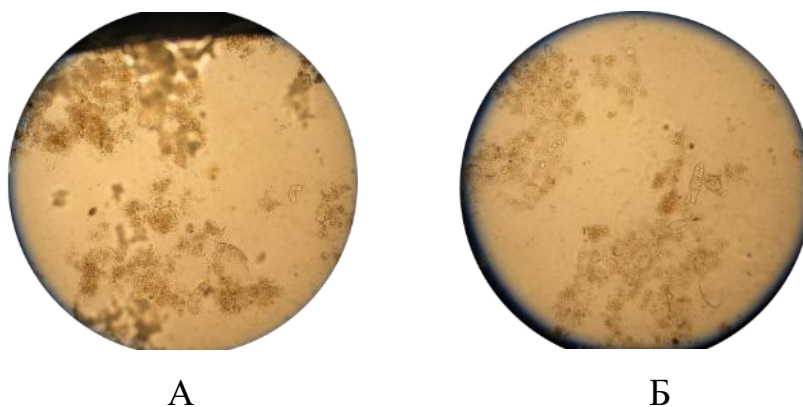


Рис. 4.16 Мікрофотографії проб активного мулу, $\times 200$,
за кутової швидкості ротора $\omega = 38 \text{ c}^{-1}$:

А – проба на вході в установку; Б – на виході

Отже, за кутової швидкості ротора 48 c^{-1} відбувалось руйнування пластівців активного мулу та мікроорганізмів – бактерій, найпростіших, коловертток. Вивільнення клітинного вмісту мікроорганізмів у водне середовище призвело до погіршення седиментаційних властивостей активного мулу. Таким чином, даний режим роботи негативно діє на структуру активного мулу та погіршує роботу споруд біологічного очищення стічних вод.

Були проведені дослідження з використанням ротора з насадкою з круглими отворами (підрозділ 2.2). Використовували проби господарсько-побутових стічних вод, біологічне очищення яких проводили в установці струменевої аерації при кутових швидкостях роторів 48 і 38 c^{-1} , за яких витрата води Q становила $7,7$ і $5,7 \text{ м}^3/\text{год}$. Тривалість аерації стічної води з активним мулом була прийнята 40 хв, температура - 24°C . Відбір проб проводили після аерації протягом 40 хв. Концентрація розчиненого кисню становила $8,4 \text{ мг/дм}^3$.

Таблиця 4.3

Параметри активного мулу до та після аерації при кутовій швидкості
ротора $\omega = 48 \text{ c}^{-1}$

№№ проб	Середня доза активного мулу $a_{сер}$, г/дм ³	Середня об'ємна доза активного мулу $V_{сер}$, см ³ /дм ³	Муловий індекс I , дм ³ /г	Тривалість аерації t , хв
К	0,6±0,05	83±1	138±1	0
1	0,6±0,05	90±1	150±1	10
2	0,5±0,05	90±1	180±1	20
3	0,5±0,05	90±1	180±1	30
4	0,4±0,05	78±1	195±1	40

Примітка: К – контроль – проба активного мулу до аерації.

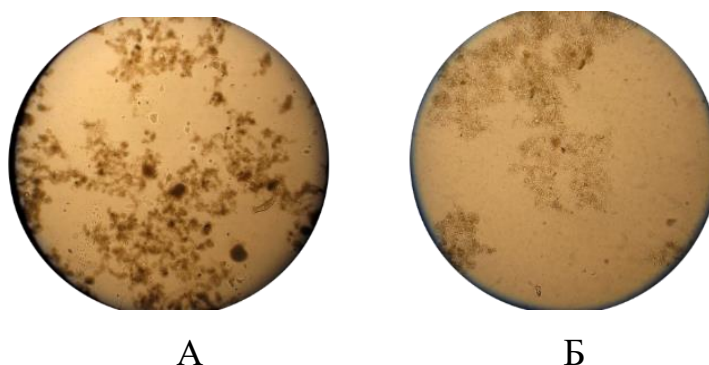


Рис. 4.17 Мікрофотографії проб активного мулу при збільшенні $\times 100$
за кутової швидкості ротора $\omega = 48 \text{ c}^{-1}$:

А – проба на вході в установку; Б – на виході

Як показали результати визначення параметрів активного мулу (таблиці 4.4, 4.5) за тривалості аерації 40 хв при ω - 38 і 48 c^{-1} , дози активного мулу за сухою речовиною та за об'ємом, муловий індекс залишаються сталими порівняно з вихідними показниками, що вказує на стабільність показників активного мулу та хорошу його седиментаційну здатність.

Таблиця 4.4

Параметри активного мулу до та після аерації при кутовій швидкості
ротора $\omega = 48 \text{ с}^{-1}$

NN проб	Середня доза активного мулу, $a_{сер}, \text{ г/дм}^3$	Середня об'ємна доза активного мулу $V_{сер}, \text{ см}^3/\text{дм}^3$	Муловий індекс $I, \text{ дм}^3/\text{г}$	Тривалість аерації $t, \text{ хв}$
1	$0,8 \pm 0,05$	66 ± 1	83 ± 1	0
2	$0,8 \pm 0,05$	65 ± 1	81 ± 1	40

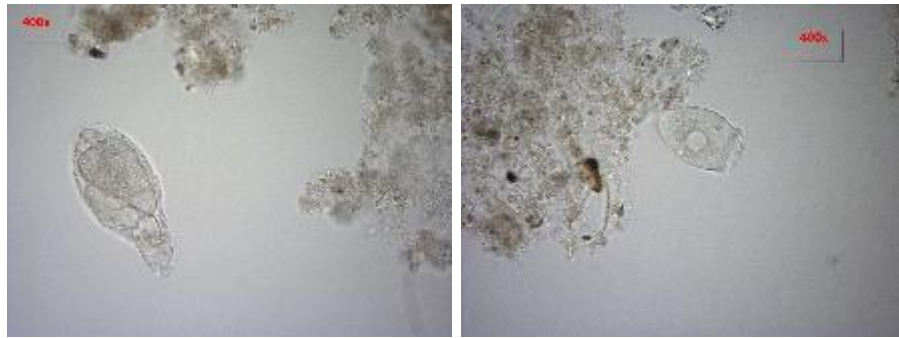
Таблиця 4.5

Параметри активного мулу до та після аерації при кутовій швидкості
ротора $\omega = 38 \text{ с}^{-1}$

NN проб	Середня доза активного мулу, $a_{сер}, \text{ г/дм}^3$	Середня об'ємна доза активного мулу $V_{сер}, \text{ см}^3/\text{дм}^3$	Муловий індекс $I, \text{ дм}^3/\text{г}$	Тривалість аерації $t, \text{ хв}$
1	$0,9 \pm 0,05$	71 ± 1	79 ± 1	0
2	$0,9 \pm 0,05$	72 ± 1	80 ± 1	40

Відповідно до результатів мікроскопування активного мулу (рис. 4.18, Б) після аерації при $\omega = 38 \text{ с}^{-1}$ протягом 40 хв, не помічено змін розмірів і форми пластівців активного мулу. Спостерігали рухливість та життєздатність інфузорій і коловірок.

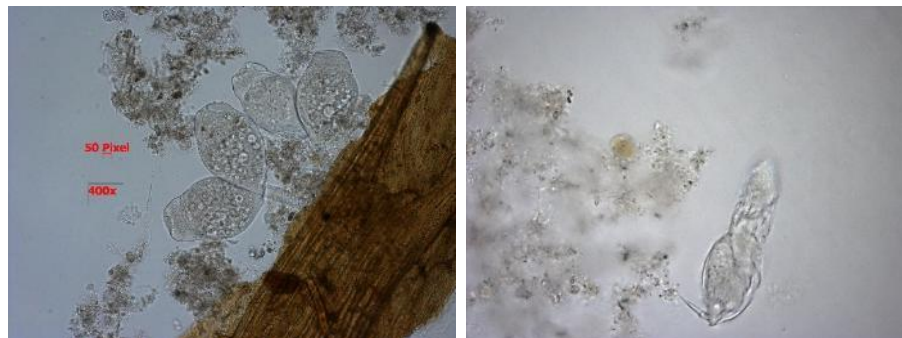
За кутової швидкості 48 с^{-1} (рис. 4.19) також не було виявлено змін форми й розмірів пластівців активного мулу, мікроорганізми, які населяють активний мул, - інфузорії та коловірки зберігали життєздатність і були активними.



А

Б

Рис. 4.18 Мікрофотографії проб активного мулу
за кутової швидкості ротора $\omega = 38 \text{ с}^{-1}$, х 400:
А – проба на вході в установку; Б – на виході



А

Б

Рис. 4.19 Мікрофотографії проб активного мулу
за кутової швидкості ротора $\omega = 48 \text{ с}^{-1}$, х 400:
А – проба на вході в установку; Б – на виході

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено, що при застосуванні струменевого аератора з ротором із круглими отворами при кутових швидкостях аерації 38 і 48 с^{-1} суміші стічних вод та активного мулу показник мулового індексу залишається практично незмінним – $80\text{-}83 \text{ см}^3/\text{г}$, мікроскопування активного мулу не показало суттєвих змін розмірів та форми його пластівців. Коловертки та найпростіші протягом 40 хв аерації зберігали рухливість та життєздатність. Концентрація розчиненого кисню у стічній воді становила $8,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$, що цілком достатньо для процесу біологічного очищення.

Варіант конструкції ротора з насадкою з круглими отворами діаметром 12 мм може бути рекомендовано для застосування на очисних спорудах біологічного очищення стічних вод з використанням активного мулу.

4.4.2 Динаміка показника ХСК міських стічних вод в експериментальній установці струменевого аератора

Завданням дослідження було встановлення ефекту зниження ХСК господарсько-побутових стічних вод з використанням активного мулу та струменевої аерації, яку забезпечували за допомогою експериментальної установки аератора, яка описана в підрозділі 2.2 і в якій було застосовано ротор з насадкою з отворами діаметром 12 мм. Тривалість аерації приймали до 2 годин. Температура суміші господарсько-побутових стічних вод та активного мулу становила 24°C. Доза активного мулу – 2,5 г/дм³. Концентрація розчиненого кисню досягала 8,1 мг/дм³. Відбір проб проводили у вихідній стічній воді, та після аерації її з активним мулом протягом 1 та 2 годин.

При аерації стічних вод з активним мулом в установці протягом 2 годин за кутової швидкості ротора 38 с⁻¹ відбувалось очищення стічної води від органічних речовин за участі мікроорганізмів, про що свідчило зниження показника ХСК з 200 до 160 мгО₂/дм³ вже через 1 годину (рис. 4.20). Через 2 години аерації стічної води ХСК зменшилось до 150 мгО₂/дм³, ефект очищення за ХСК складав 46%.

Натомість, при аерації стічних вод з активним мулом за кутової швидкості ротора 48 с⁻¹ протягом 1 та 2 годин спостерігали зростання ХСК з 290, відповідно, до 490 та 670 мг/дм³, що, очевидно, пов'язане з руйнуванням пластівців активного мулу та мікроорганізмів – джгутикових, амеб, інфузорій, коловерток, яке призвело до збільшення вмісту органічних речовин у стічній воді.

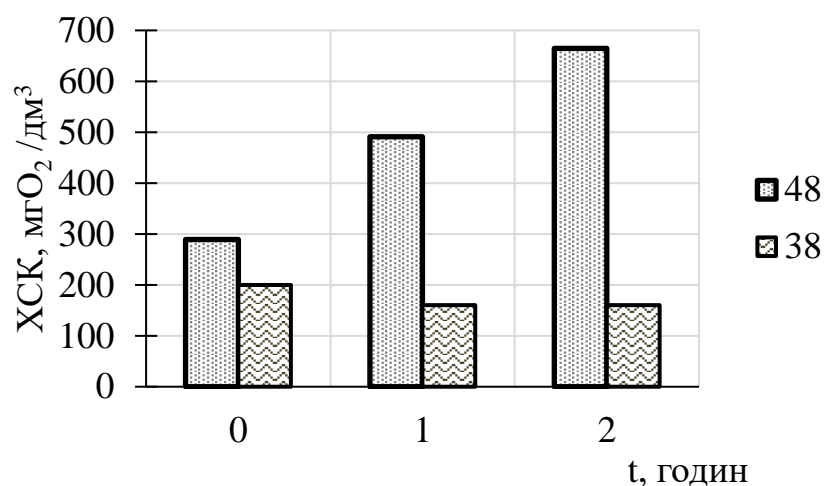


Рис 4.20 Зміна показника ХСК стічної води в залежності від тривалості очищення в аераційно-окиснювальній установці при ω , с^{-1} : 38 і 48.

Таким чином, в результаті проведених досліджень можна рекомендувати як раціональну - конструкцію струменевого аератора з ротором із насадкою з отворами діаметром 12 мм, та раціональну кутову швидкість ротора - 38 с^{-1} , що забезпечує достатню аерацію стічної води з концентрацією розчиненого кисню понад 8 мг/дм^3 та очищення від органічних речовин з використанням активного мулу.

Висновки до розділу

1. 1. Показано, що при використанні *Lemna minor* для очищення стічних вод відбувається ефективне видалення іонів Феруму з досягненням ефектів понад 90%. Виявлено, що залежності ефектів очищення від іонів Fe^{3+} від питомої біомаси ряски мають лінійний характер. За питомих біомас ряски від 8 ± 1 до $25 \pm 1 \text{ г/дм}^3$, ефекти очищення стічних вод становили від 16 до 31% при тривалості 0,5 год, від 31% до 49% при тривалості 3 год, від 40 до 90% при тривалості 8 год і від 51 до 95% за 24 год.

2. Встановлено у контактних умовах очищення стічних вод від іонів Fe^{3+} в біореакторі з рясковими раціональні величини таких параметрів:

тривалість 8 год; питома біомаса ряски 25 ± 1 г/дм³; товщина шару ряски на поверхні водяного дзеркала біореактора 3-4 мм, за вихідної концентрації іонів Феруму 2,0 мг/дм³, температури 18-24°C, освітленості 3000 лк, що дозволило одержати концентрації іонів Феруму в очищеній воді нижче 0,3 мг/дм³ та ефект очищення до 90%.

3. Потрібно відзначити, що в проточному режимі роботи біореактора при очищенні стічних вод від іонів Феруму протягом 7 діб не виявлено морфологічних змін в рясці (кольору, форми, розмірів листеців рослин) за тривалості 8 год і питомої біомаси ряски 25 ± 1 г/дм³, був відсутній приріст біомаси, що пов'язано з нестачею вільної площі водяного дзеркала у біореакторі, необхідної для росту ряски.

4. Отримано при проточному режимі роботи біореактора з ряскою протягом 21 доби незначні коливання концентрацій іонів Феруму в очищеній воді 0,7 – 0,9 мг/дм³ за вихідної концентрації іонів Феруму 2,0 мг/дм³, що вказує на стабільність процесу очищення рясковими за тривалості 8 год.

5. Встановлено, що при очищенні стічних вод Понінківської картонно-паперової фабрики з показниками ХСК 520 і 1300 мг/дм³ та концентрації іонів Феруму 1,7 і 2,0 мг/дм³ в біореакторі з ряскою спостерігали зниження ефектів видалення іонів феруму, відповідно, від 47 до 40% за тривалості 48 год, що, очевидно, пов'язано з більшим у 2,5 рази вмістом у стічній воді органічних речовин - продуктів часткового гідролізу целюлози, крохмалю та ін.

6. Встановлено у проточних умовах раціональні параметри очищення стічних вод від іонів Феруму при початковій їх концентрації 2,0 мг/дм³ - тривалість очищення 8 год; товщина шару ряски 3-4 мм; питома біомаса 25 ± 1 г/дм³; навантаження на ряску за іонами Феруму $q_{Fe} \leq 0,24 \pm 0,05$ мг/(г·доба); питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими $\rho = 0,20 \pm 0,05$ мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму $P_{Fe} = 5,0 \pm 0,3$ мг/(дм³·доба).

7. Виявлено, що використання струменевого аератора роторного типу з кільцевою насадкою з периферійними отворами діаметром 12 мм при кутовій швидкості 38 c^{-1} забезпечує ефект очищення стічних вод від органічних речовин за ХСК до 40%, концентрацію розчиненого кисню у воді понад 8 мг/дм^3 , агрегативну стійкість пластівців активного мулу, життєздатність мікроорганізмів, муловий індекс до $90\text{ см}^3/\text{г}$ і може бути рекомендовано для впровадження на спорудах біологічного очищення стічних вод для ефективної аерації зі зменшенням витрат електроенергії.

Публікації за результатами роботи, наведеними в розділі:

1. Саблій Л. А., Кононцев С. В., Коренчук М. С. Підвищення ефективності аерування мулової суміші в аеротенках шляхом використання низьконапірного аератора. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2017. Вип. 28. С. 290–295. *(Здобувачем проведено дослідження впливу аераційно-окиснювальної установки на активний мул)*
2. Саблій Л. А., Ободович О. М., Сидоренко В. В., Коренчук М. С. Дослідження можливості використання аераційно-окиснювальної установки роторного типу для біологічного очищення стічних вод. Вісник НУВГП. 2017. Вип. 77, № 1. С. 94–102. *(Здобувачем проведено дослідження зміни показника хімічного споживання кисню стічних вод, оброблених в установці)*
3. Ободович О. М., Саблій Л. А., Сидоренко В. В., Коренчук М. С. Нове тепломасообмінне обладнання для інтенсифікації процесу біологічного очищення стічних вод. Енергетика та автоматика. 2017. №3 *(Здобувачем проведено дослідження впливу кутової швидкості роторів на стан активного мулу)*
4. Саблій Л. А., Коренчук М. С., Кононцев С. В. Аналіз ефективності застосування роторних аераторів при очищенні води у системах з

- оборотним водопостачанням. Вісник КНУТД. 2018. Вип. 120, № 2. С. 56–61. *(Здобувачем встановлено придатність конструкції ротора з круглими отворами для застосування в біологічному очищенні стічних вод з активним мулом)*
5. Obodovych O., Sablii L., Sydorenko V., Korenchuk M. Application of aeration-oxidative jet-looped setup for biological wastewater treatment. Biotechnologia Acta. 2018. Вип. 11, № 2. С. 57–63. *(Здобувачем проведено аналіз кількості живих найпростіших та коловороток в активному мулі до та після випробування аераційно-окиснювальної установки)*
6. Саблій Л. А., Ободович О. М., Сидоренко В. В., Кононцев С. В., Коренчук М. С. Використання аераційної системи ежекторного типу для біологічного доочищення стічних вод. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2018. Вип. 22, № 1. С. 50–58. *(Здобувачем проведено аналіз ефективності альтернативних систем аерації в очисних спорудах)*
7. Саблій Л. А., Коренчук М. С., Кононцев С. В., Колтишева Д. С. Дослідження ефективності видалення іонів Феруму вищими водними рослинами. Наукові праці ВНТУ. 2018. №2. С. 5. *(Здобувачем встановлено ефективність видалення іонів Феруму від тривалості процесу очищення)*
8. Sablii L., Obodovich O., Sydorenko V., Korenchuk M. Increase in the efficiency of removal of iron ions from wastewater by aquatic plant “Lemna minor”. Acta Periodica Technologica. 2019. Vol. 352, issue 50. P. 210–219. (SCOPUS) *(Здобувачем встановлено зміну концентрації іонів Феруму в очищеній стічній воді від питомої кількості біомаси та тривалості процесу очищення)*
9. Долінський А.А. Використання аераційно-окиснювальної установки роторного типу в технології біологічного очищення стічних вод. / А.А. Долінський, О.М. Ободович, Л.А. Саблій, В.В. Сидоренко, М.С.

- Коренчук // «Проблеми теплофізики та теплоенергетики» (23-26 травня 2017): X міжнародна конференція.
10. Саблій Л. А. Використання гідромеханічної системи аерації для біологічного очищення стічних вод / Л. А. Саблій, О. М. Ободович, В. В. Сидоренко, С. В. Кононцев, М. С. Коренчук / «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (26-27 жовтня 2017 р., Київ): матер. V Міжнар. наук.-практ. конф. – К.: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 2017. – С. 187–188. (*Здобувачем проведено аналіз впливу конструкції аератора на мікробіоту очисних споруд*).
11. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Встановлення раціональних параметрів процесів біологічного очищення стічних вод картонно-паперової фабрики. «Біотехнологія ХХІ століття» (20 квітня 2018): матеріали ХІІ Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – С. 111.
12. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Вплив біомаси *Lemna minor* на кінетику очищення води від іонів Феруму. «Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості» (1-2 листопада 2018): збірник матеріалів VI Міжнародної науково-практичної конференції. – Харків: ХПІ, 2018. – С. 96-97.
13. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Вплив гідравлічного режиму на ступінь очищення води від іонів Феруму за допомогою *Lemna minor*. «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва» (5 грудня 2018): збірник тез IV Міжнародного науково-практичного семінару. – Київ: КНУТД, 2018. – С.105-106.
14. Коренчук, М. С. Очищення води від іонів Феруму (ІІІ) за допомогою *L. minor* при різних гідравлічних режимах / М. С. Коренчук, Л. А. Саблій // Екологічні біотехнології та біоенергетика : матеріали науково-практичного семінару, присвяченого 120-річчю КПІ ім. Ігоря

Сікорського (м. Київ, 14 грудня 2018 р.). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – С. 48–52.

15. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Вплив біомаси на вилучення іонів Феруму з води за допомогою *Leptothrix minor* у проточних умовах. «Біотехнологія XXI століття» (19 квітня 2019): матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – С. 119.
16. Саблій Л. А. Застосування аераційно-окиснювальної установки роторного типу для біологічного очищення стічних вод / Л. А. Саблій, О. М. Ободович, В. В. Сидоренко, С. В. Кононцев, М. С. Коренчук / «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (14-15 листопада 2019 р., Київ): матер. VI Міжнар. наук.-практ. конф. – К.: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 2019. – С. 177–178. (Здобувачем проведено аналіз впливу конструкції аератора на мікробіоту очисних споруд).

РОЗДІЛ 5

ВИРОБНИЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ БІОТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД СОЛОДОВОГО ЗАВОДУ ВІД ІОНІВ ФЕРУМУ

5.1 Проблеми очищення стічних вод на очисних спорудах Славутського солодового заводу

Очисні споруди для очищення стічних вод Славутського солодового заводу були введені в експлуатацію на початку 70 років минулого століття і на сьогодні характеризуються пошкодженням з часом матеріалом (бетоном і залізобетоном), з якого виготовлені корпуси споруд, лотки, камери для води, активного мулу, осаду тощо. Крім того, неодноразово було проведено модернізацію устаткування станції – насосів, повітродувок, хлораторної. Але основна проблема полягає в застарілій технології, за якою відбувається очищення стічних вод солодового заводу, яка не передбачає достатнього ступеня очищення стічних вод від проблемних на даний час забруднень, таких як іони важких металів, , зокрема, Феруму сполуки Нітрогену, Фосфору.

З метою вдосконалення технології очищення стічних вод солодового заводу щодо доочищення від сполук Феруму, нітратів були проведені виробничі дослідження на установці біореактора з рясковими та іммобілізованими на носіях ВІЯ мікроорганізмами, яка була розроблена на підставі підставі результатів проведених лабораторних досліджень в контактних і проточних умовах та установа на майданчику діючих очисних споруд солодового заводу.

Середня витрата стічних вод солодового заводу, які поступають на очисну станцію, становить 2660 м³/доба. Для підприємства характерна висока годинна нерівномірність надходження стічних вод. Можливі періоди низького надходження стічних вод (менше 1000 м³/доба) або повна їх відсутність (аварійні ситуації), внаслідок чого на очисних спорудах, незважаючи на наявність

усереднювача, знижується витрата стічної води. Характеристику виробничих стічних вод за основними показниками забруднень наведено у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Показники складу стічних вод солодового заводу за період проведення досліджень

Найменування показника	Стічні води на виході з усереднювача, середні значення (мінімум - максимум)	Стічні води на виході з очисних споруд (очищені), середні значення (мінімум - максимум)	ГДС за показниками в р. Горинь [147]
pH	6,8 (5,7-7,1)	7,0 (6,9-7,2)	6,5-8,5
ХСК, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	2850 (2520-2950)	115 (89-125)	115
БСК ₅ , $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	1500	10 (8-12)	15,0
Завислі речовини, $\text{мг}/\text{дм}^3$	290 (208-315)	24 (9-25)	30
Мінералізація, $\text{мг}/\text{дм}^3$	2200	1100 (900-1200)	1200
$\text{Fe}_{\text{заг}}$, $\text{мг}/\text{дм}^3$	2,2	1,0	0,8
NH_4^+ , $\text{мг}/\text{дм}^3$	32,0	1,5	1,9
NO_2^- , $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,080	0,020	0,42
NO_3^- , $\text{мг}/\text{дм}^3$	-	30 (12-65)	40
PO_4^{3-} , $\text{мг}/\text{дм}^3$	62,0	10,0 (8-19)	10,5
SO_4^{2-} , $\text{мг}/\text{дм}^3$	122	34	100

Основні забруднення, які містяться в стічних водах солодового заводу, обумовлюються хімічним складом ячменю, який використовується на виробництві. Суха речовина представлена органічними і неорганічними речовинами. Органічні речовини – це, в основному, вуглеводи й білки, а також жири, поліфеноли, органічні кислоти, вітаміни тощо. Елементи в зольній масі –

це Фосфор, Сульфур, Силіцій, Калій, Натрій, Магній, Кальцій, Ферум, Хлор. Деяка частина з них зв'язана з органічними сполуками. Згідно таблиці 5.1, очевидно перевищення величин показників очищених стічних вод порівняно з нормами гранично-допустимого скиду – ГДС, у природну водойму – ріку Горинь, а саме: ХСК; концентрацій загального Феруму, нітритів, нітратів, фосфатів. Отже, за вказаними показниками забруднень потрібне доочищення стічних вод.

Солодовий завод у місті Славута Хмельницької області є потужним в Україні виробником солоду. Річний випуск солоду становить в середньому 150000 тонн. Солод – це заздалегідь замочене, проросле в штучних умовах зерно, збагачене активними ферментами із зернових культур різних видів. Як вихідну сировину для виробництва солоду використовують зерно ячменю. Технологічний процес виробництва солоду включає наступні операції: прийомку зерна; очищення й сортування; замочування у чанах; пророщування солоду; сушку «зеленого» солоду; відбивання ростків; складування й відпуск готового продукту - солоду. Режим роботи заводу – цілодобовий, у 2 зміни по 12 годин, 365 днів на рік.

Зерно ячменю містить вуглеводи, в основному, представлені водорозчинними цукрами та полісахаридами. До останніх відноситься крохмаль і некрохмальні полісахариди: целюлоза; геміцелюлоза; гумінові та пектинові речовини.

Нітроген, який міститься у стічних водах, складається з органічної - білкової (Нітроген, що входить до складу аміногруп) і неорганічної (неорганічної (амонійний, нітрити, нітрати) частин.

В ячмені жири представлені жирними кислотами, гліцериновмісними ліпідами й ліпідами, які не містять гліцерину. Присутні у вільному вигляді в незначній кількості – 0,1 %.

Фенольні речовини (близько 0,3 %), які містяться в зернах ячменю, являють собою сполуки, які поділяють на прості фенольні кислоти та поліфеноли.

Загальний вміст і співвідношення окремих мінеральних речовин в ячмені залежить від ґрунтово-кліматичних умов та кількості та виду добрив, які було внесено у ґрунт. Мінеральні речовини містяться у золі ячменю в такому складі: P_2O_5 – 35 %; K_2O – 21 %; SiO_2 – 26 %; MgO – 8%; CaO – 3 %; Na_2O – 2,5 %; SO_3 – 2%; Fe_2O_3 – 1,5 %; $NaCl$ – 1 %. Близько 80 % іонів знаходяться у зв'язаному з органічними сполуками стані. Основна частина прожареного залишку припадає на Фосфор, який входить до складу фітину, нуклеїнових кислот, фосфатидів та інших сполук. Ферум входить до складу зелених ростків і необхідний для утворення хлорофілу та білків-переносників електронів. Також, джерелом надходження іонів Феруму може бути додавання коагулянту $FeCl_3$ для осадження фосфатів із стічної води солодового заводу.

Очисні споруди для очищення стічних вод солодового заводу включають механічне очищення на барабанних ситах, пісковловлювачах, усереднення, первинне відстоювання, біологічне очищення в аеротенках-змішувачах, вторинне відстоювання, знезараження розчином гіпохлориту натрію. Очищена і знезаражена стічна вода відводиться трубопроводом в ріку Горинь.

На очисні споруди солодового заводу за період досліджень надходили стічні води із середньою витратою $1500 \text{ м}^3/\text{доба}$.

Технологія очищення стічних вод, яка на даний час використовується на солодовому заводі, схематично наведена на рисунку 5.1, фотографії очисних споруд наведено у додатку Г.

Стічні води солодового заводу спочатку проціджуються на барабанних ситах 1 Defender TR63/180 для відокремлення лушпиння ячменю, яке вивозиться з очисної станції. Потім стічні води подають у приймальну камеру 2 розміром $1000 \times 1500 \times 1200 \text{ мм}$, звідки надходять в пісковловлювачі горизонтального типу з круговим рухом води діаметром 4 м, глибиною 4,75 м (2 шт.). Затримані в пісковловлювачах мінеральні частинки за допомогою гідроелеватора видаляються на піскові майданчики 14 розміром $5 \times 10 \text{ м}$ (2 шт.). Як робочу рідину в гідроелеваторі застосовують очищену стічну воду.

Для усереднення стічних вод за витратою та концентрацією забруднень використовують двосекційний усереднювач 4 розміром 18×18×4,5 м з насосною станцією, яка перекачує усереднену стічну воду в первинні відстійники 5 (діаметром 9,0 м, висотою циліндричної частини 4,2 м, конічної частини 5,1 м), в яких затримується близько 50 % завислих речовин. Осад під гідростатичним тиском поступає в муловий колодязь, а потім по самопливному трубопроводу - в змішувач з флокулянт 14.

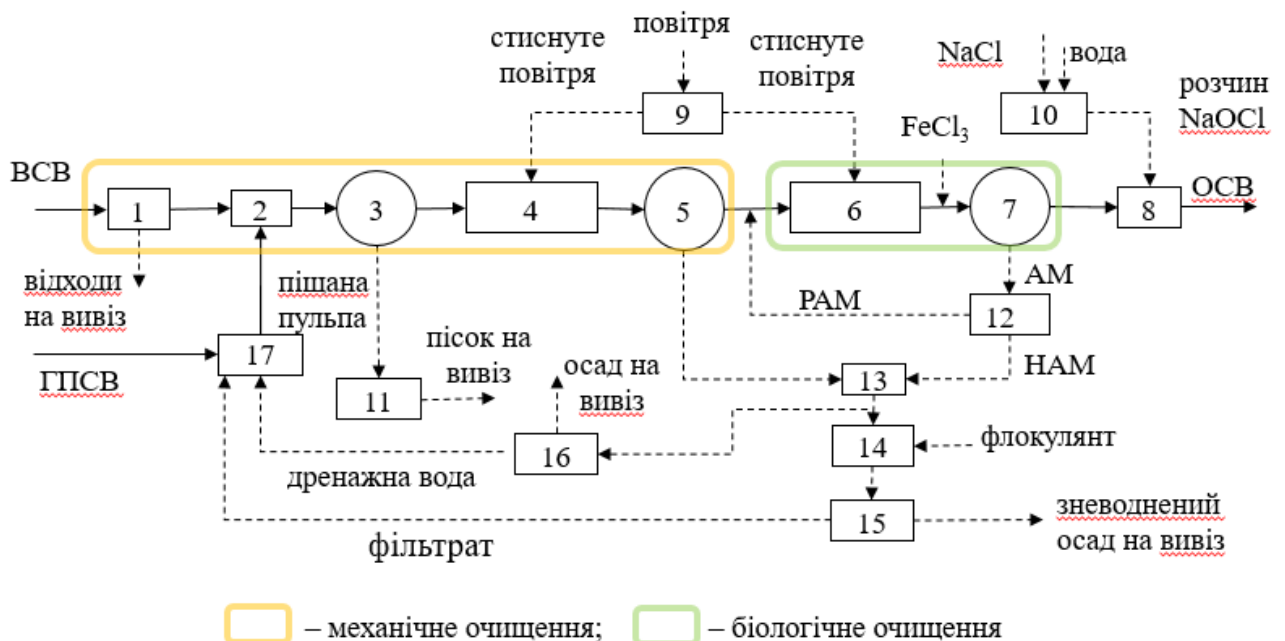


Рис. 5.1 Схема технології очищення стічних вод солодового заводу:

1 – сита; 2 – приймальна камера; 3 – пісковловлювач; 4 – усереднювач;
 5 – первинний відстійник; 6 – аеротенк-витиснювач; 7 – вторинний відстійник;
 8 – контактний резервуар; 9 – повітродувна станція; 10 – хлораторна;
 11 – пісковий майданчик; 12 – насосна станція; 13 – приймальна камера осадів;
 14 – змішувач з флокулянт; 15 – стрічковий фільтр-прес; 16 – муловий майданчик; 17 – приймальна камера побутових стічних вод; ГПСВ – господарсько-побутові стічні води; ВСВ – виробничі стічні води солодового

заводу; АМ – активний мул; НАМ – надлишковий активний мул; РАМ – рециркуляційний активний мул; ОСВ – очищена стічна вода в р. Горинь

Стічні води, прояснені у первинних відстійниках, поступають у верхній канал аеротенка 6 з розмірами $36 \times 1,5 \times 5$ м та у розподільні лотки першої та другої секції аеротенків. У розподільному лотку влаштовано отвори, які регулюються щитовими затворами-водозливами, через які стічна вода переливається в аеротенк-змішувач – трьохкоридорну споруду з розмірами коридора $18 \times 6 \times 5$ м та з регенератором (33% регенерації). В аеротенку проходить окиснення органічних речовин мікроорганізмами активного мулу. Для цього суміш стічної води та активного мулу по всій довжині аеротенка інтенсивно аерується. Стиснуте повітря від повітродувної подають системою повітроводів до коридорів аеротенка і розподіляють в споруді за допомогою пористих труб, влаштованих поблизу дна аеротенка.

З аеротенка мулова суміш поступає у вертикальні вторинні відстійники 7 діаметром 9,0 м, висотою циліндричної частини 3,0 м, конічної 5,1 м, в яких відбувається відділення очищеної води від активного мулу. Для збільшення ефективності відокремлення стічної води від активного мулу у відстійники додають розчин FeCl_3 в якості коагулянту. Осаджений мул під гідростатичним тиском поступає в збірник циркуляційного мулу з розмірами в плані 6×3 м і глибиною 5 м, звідки циркуляційний активний мул насосами перекачують в регенератор, а надлишковий активний мул – подають на зневоднення на фільтр-прес.

Освітлену стічну воду з вторинних відстійників подають на знезараження, для чого змішують її з гіпохлоритом натрію, який готують у хлораторній 10, і витримують у контактному резервуарі 8. Гіпохлорит натрію отримують в електролізній установці ЕГР-0750 «Сиваш».

Очищені і знезаражені стічні води відводяться по закритому самопливному трубопроводу в р. Горинь.

Суміш сирого осаду та надлишкового активного мулу насосною станцією 12 перекачується у змішувач з флокулянт 14 для покращення вологовіддачі осаду при подальшій обробці на стрічковому фільтр-пресі 15. Фільтрат із фільтр-преса та дренажна вода з мулових та піскових майданчиків по самопливним трубопроводам надходять в збірник дренажних вод 17, звідки перекачуються насосною станцією в приймальну камеру 2.

Для підсушування осадів використовують мулові майданчики 16 на асфальтобетонній основі, розміром у плані 18×30 м, глибиною 2,5 м (12 шт.). Передбачено відведення фільтрату дренажною системою та поверхнєве відведення надмулової води через криниці із затворами. Дренажна вода з мулових майданчиків самопливом надходить в збірник господарсько-побутових 17.

Для забезпечення подачі повітря в очисні споруди передбачено повітродувну станцію 10, в якій встановлено повітродувки марки ТВ 1.6 – 80 М (3 шт.).

Концентрації фосфатів в очищеній стічній воді більше ГДС залишаються й після додавання рекомендованих доз FeCl_3 . Збільшення дози коагулянту дозволить зменшити концентрації фосфатів в очищеній стічній воді, але призведе до збільшення концентрації іонів Феруму у воді. Перевищення показника БСК₅ порівняно з ГДС на величину понад 10 $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$ спричиняє необхідність використання споруд для доочищення стічних вод.

Отже, виробничі стічні води характеризуються високими показниками ХСК, концентрації сполук Феруму, фосфатів, нітратів, які не видаляються зі стічних вод на очисних спорудах солодового заводу до значень, які відповідають нормам гранично-допустимого скиду (ГДС) у водний об'єкт – ріку Горинь. Таким чином, надзвичайно важливим і актуальним є вдосконалення технології очищення стічних вод солодового заводу за вказаними вище показниками, для чого й було розроблено нову ефективну біотехнологію доочищення стічних вод

з використанням ряскових та волокнистих носіїв типу ВІЯ з іммобілізованими мікроорганізмами.

5.2 Доочищення стічних вод солодового заводу на виробничій установці біореактора

Дослідження технології біологічного доочищення стічних вод на промисловому підприємстві і розробку рекомендацій проводили на діючих очисних спорудах Славутського солодового заводу в період травень-липень 2019 року на виробничій установці (розділ 2.3, додаток Е), що підтверджено актом виробничих випробувань (додаток І). Температура стічної води в період досліджень становила 18-25 °С.

В результаті промислових випробувань біореактора з рясковими було встановлено ефективне зниження концентрацій іонів феруму та нітратів в результаті доочищення стічних вод після споруд біологічного очищення.

5.2.1 Дослідження адаптації ряски в біореакторі до складу біологічно очищених стічних вод солодового заводу

Морфологічний стан ряски досліджували з метою встановлення наявності чи відсутності негативного впливу на неї умов біореактора в період виходу його у робочий режим та виявлення приросту біомаси під час виробничих випробувань.

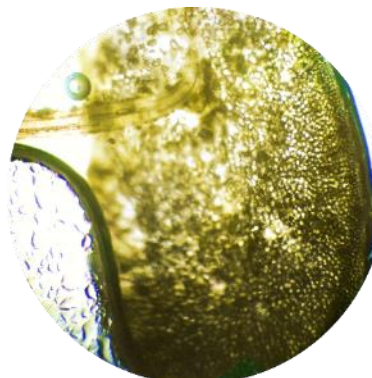
Ряску було внесено в біореактор з культиватора (розділ 2). Загальний огляд та мікроскопування ряски, відібраної з четвертого (за рухом стічної води) коридора через 5 діб від початку подачі стічних вод в біореактор з ряскою, не виявили змін у рослинах (рис. 5.2). Подальша робота установки протягом 23 доби також не призвела до змін у листецях ряски (рис. 5.3).

Протягом періоду виробничих досліджень спостерігали низький приріст біомаси ряски $V_{пр} = 2 \cdot 10^{-4}$ доба⁻¹, очевидно, внаслідок великої щільності її

посадки на поверхню водяного дзеркала біореактора при товщині шару – $3,5 \pm 0,1$ см, і, як наслідок, це призвело до інгібування росту ряски.



А



Б

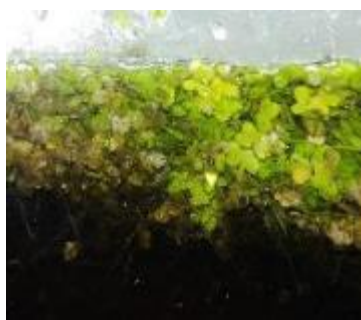
Рис. 5.2 Фото ряски в пусковий період установки біореактора:

А – фото коридора біореактора з ряскою;

Б – мікрофотографія листеця ряски, х 200



А



Б



В

Рис. 5.3 Фото ряски на поверхні води в біореакторі через 23 доби роботи установки:

А – вигляд зверху; Б – поперечний зріз; В – мікрофотографія ряски, х 200

Незважаючи на низький показник $БСК_{повн}$ біологічно очищених стічних вод – до $15 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, біомаса іммобілізованих на носіях мікроорганізмів в біореакторі зростала протягом періоду очищення стічних вод на виробничій установці – 28 діб (рис. 5.4).

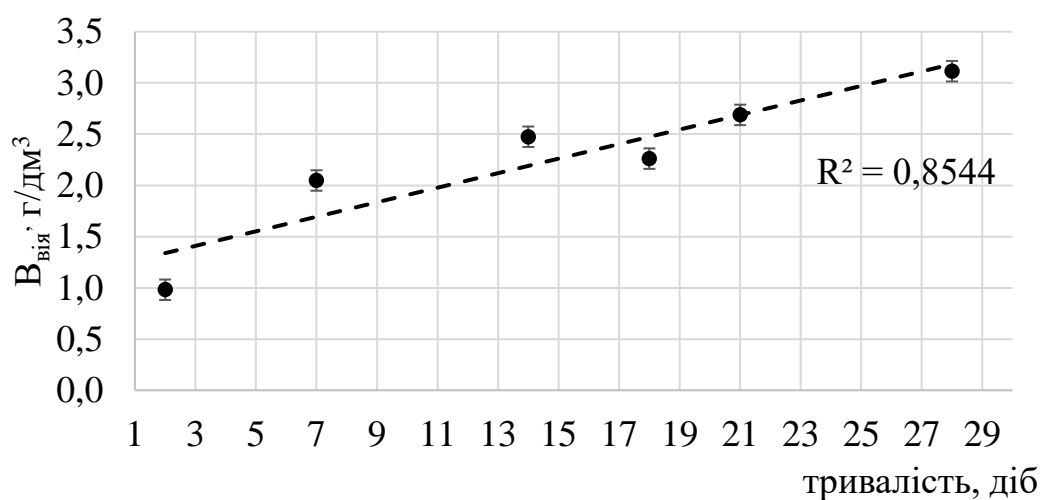


Рис 5.4 Зміна питомої біомаси іммобілізованих мікроорганізмів в залежності від тривалості роботи біореактора

Питома біомаса мікроорганізмів, іммобілізованих на носіях ВІЯ, через 2 доби становила $1,0 \pm 0,1 \text{ г/дм}^3$, тоді як через 28 діб зросла до $3,1 \pm 0,1 \text{ г/дм}^3$. Збільшення біомаси іммобілізованих мікроорганізмів відбувається за рахунок наявності в біологічно очищених стічних водах органічних речовин, на що вказує зниження показника ХСК в біореакторі з 119 до $110 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ за тривалості очищення 2 години в аноксидних умовах. За участі гетеротрофних бактерій, присутніх в обростаннях носіїв, за низької концентрації розчиненого кисню в коридорі біореактора – аноксидні умови, наявності розчинених органічних речовин та нітратів відбувався процес денітрифікації, в результаті якого зменшилась концентрація нітратів у очищеній воді.

Отже, пусковий період виробничої установки біореактора можна рекомендувати протягом 1 добу.

5.2.2 Дослідження видалення іонів Феруму зі стічної води солодового заводу в біореакторі з рясовими

Очищення стічної води на виробничій установці біореактора проводили при тривалості процесу $t = 8 \pm 0,2$ год та питомій біомасі ряски $B = 25 \pm 1$ г/дм³. Проби стічної води відбирали на вході і виході з біореактора і аналізували на вміст Феруму III. Результати аналізів наведено на рис. 5.5 та побудовано залежність.

Результати аналізів наведено на рис. 5.5 та побудовано залежність, з якої очевидно зростання концентрації іонів Феруму в очищеній воді із збільшенням концентрації цих іонів у стічній воді на вході в біореактор. Слід зазначити, що при збільшенні концентрації на вході $C_{\text{вх}}$ спостерігали зростання ефекту очищення від іонів феруму, зокрема, при збільшенні $C_{\text{вх}}$ від 0,65 до 1,3 мг/дм³ ефект зріс від 14 до 40%. За значень $C_{\text{вх}}$ нижче 0,65 мг/дм³ були отримані низькі ефекти – менше 14%, що можна пояснити тим, що частина іонів Феруму, вірогідно, хімічно зв'язана з органічними речовинами, які не випадають в осад і не видаляються рослинами.

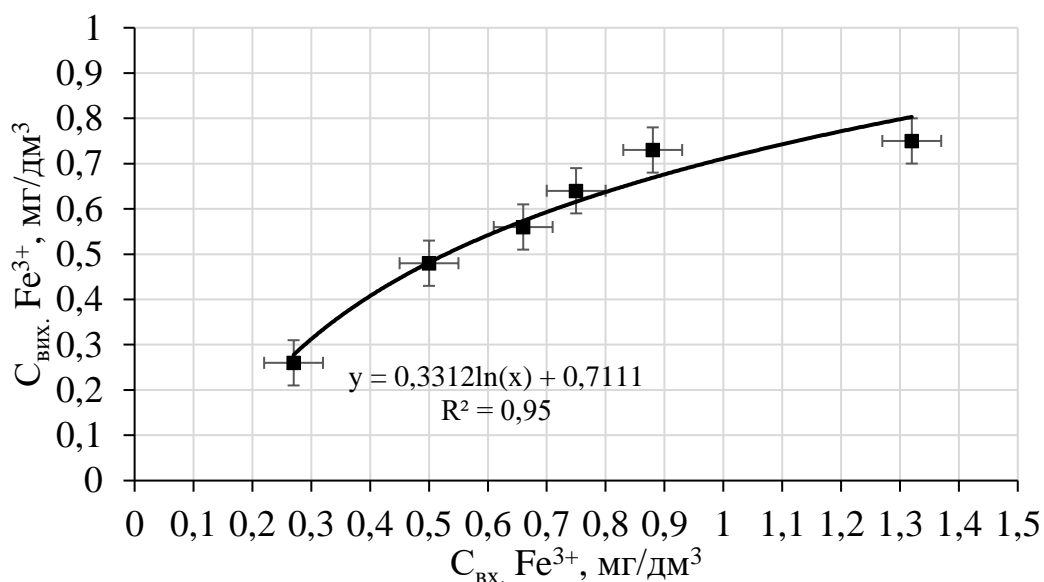


Рис. 5.5 Залежність концентрації Феруму (III) в очищеній стічній воді від концентрації Феруму (III) у стічній воді на вході в біореактор при тривалості очищення $t = 8 \pm 0,2$ год і величині біомаси $B = 25 \pm 1$ г/дм³

Збільшення ефекту очищення за високих концентрацій Феруму очевидно відбувалось за рахунок зростання інтенсивності біосорбції іонів феруму клітинною стінкою, що відповідає ізотермам адсорбції Ленгмюра [150]. Найвищий ефект очищення від іонів феруму - 43%, був отриманий за найбільшої концентрації іонів Феруму на вході в біореактор – 1,3 мг/дм³.

Збільшення питомої біомаси ряски від 13±1 до 25±1 г/дм³ і тривалості очищення стічних вод в біореакторі від 3 до 12 годин за природного освітлення не вплинуло на концентрацію іонів феруму в очищеній воді і, отже, й на ефект видалення іонів Феруму (рис. 5.6). Видно, що всі точки, незважаючи на зміну біомаси та тривалості процесу, знаходяться на одній логарифмічній кривій з розбіжністю у межах похибки вимірювання.

Отже, раціонально належить приймати тривалість очищення t – 8 годин, а питому біомасу ряски B – 25 мг/дм³ з урахуванням можливих концентрацій іонів феруму на вході в установку вище 1,3 мг/дм³, які спостерігали протягом виробничих випробувань.

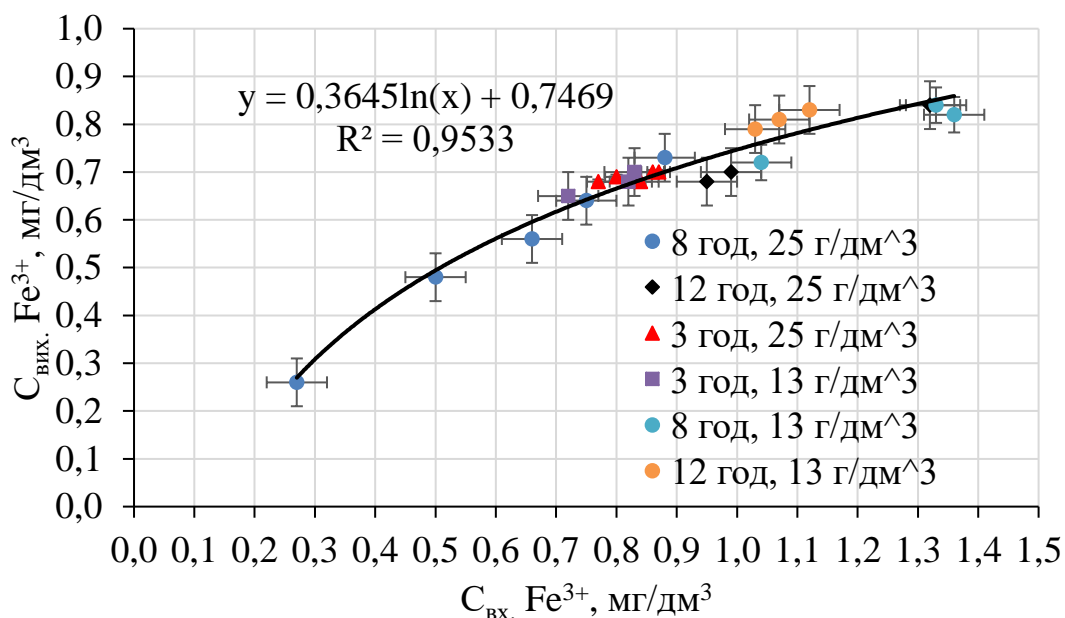


Рис. 5.6 Залежність концентрації Феруму (III) в очищеній стічній воді на виході з біореактора від концентрації цих іонів у стічній воді на вході за тривалості очищення: 3; 8; 12 год, та питомої біомаси ряски: 13; 25 г/дм³

Контрольний дослід, проведений в біореакторі без ряски, показав збільшення концентрації іонів Феруму III в очищеній стічній воді порівняно з концентрацією на вході в біореактор (рис. 5.7), що можна пояснити утворенням вільних іонів феруму в результаті розкладення комплексних органічних сполук із ферумом у процесі анаеробного дихання мікроорганізмів біообростань на носіях [149].

Дослідження процесу очищення стічних вод солодового заводу, проведені на напіввиробничій установці протягом 28 діб, показали значне коливання вмісту Феруму у стічних водах на вході в установку (рис. 5.8). Мінімальна концентрація іонів Феруму III на вході в установку становила $0,2 \text{ мг/дм}^3$, максимальна – $1,4 \text{ мг/дм}^3$. Концентрації іонів Феруму в очищеній воді нижче $0,8 \text{ мг/дм}^3$ були досягнуті за кількості біомаси ряски $25 \pm 1 \text{ г/дм}^3$ і тривалості процесу очищення $8 \pm 0,2$ год. Також, виявлено явище виснаження ремедіаційної здатності ряски через 14 діб від початку роботи установки, за якого було відсутнє зниження концентрації іонів Феруму в очищеній стічній воді. Подальше очищення стічних вод в біореакторі протягом 4 діб (до 18 доби) не показало суттєвих змін в концентрації іонів феруму в очищеній воді, тому ряску, виснажену в очисній установці, через 18 діб замінили на свіжу з культиватора. Після цього, як показала динаміка (рис. 5.8), процес очищення стічних вод від іонів феруму було відновлено.

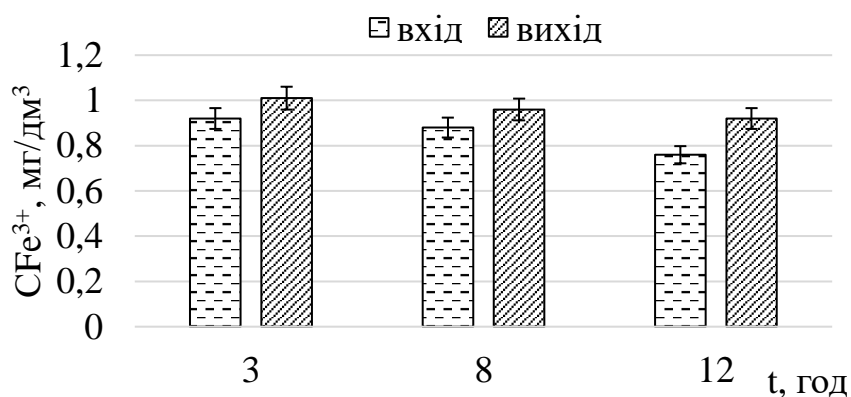


Рис. 5.7 Зміна концентрації Феруму (III) в контрольному досліді без біомаси ряскових в залежності від тривалості очищення стічних вод: 3, 8 і 12 год

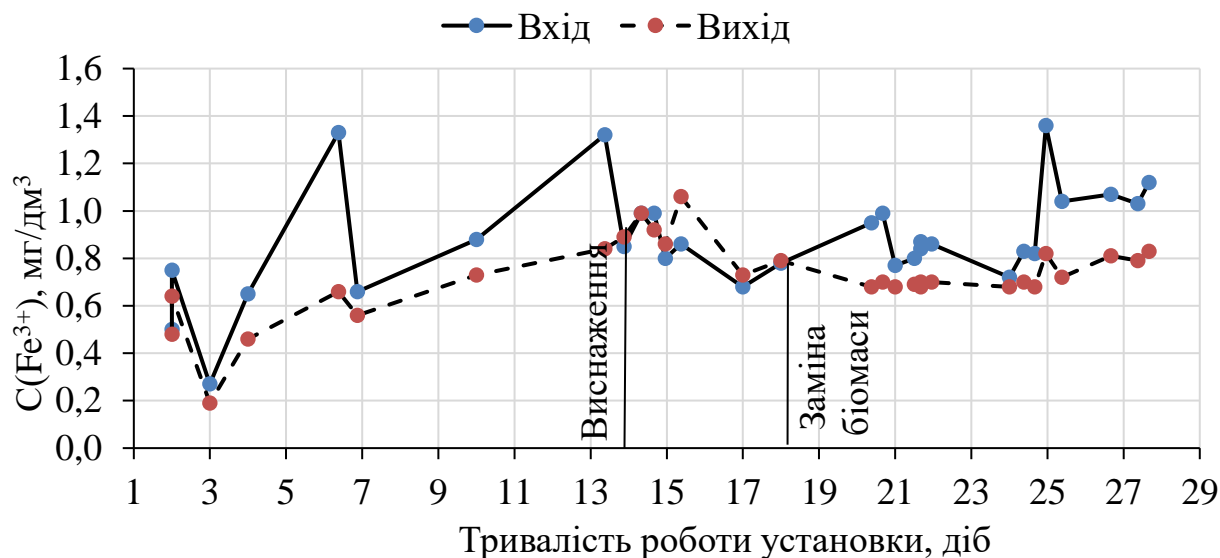


Рис. 5.8 Динаміка концентрації Феруму (III) в стічній воді на вході та виході з біореактора протягом періоду роботи установки

Коливання концентрацій іонів Феруму на вході в біореактор протягом 28 діб роботи становило 1,3-0,25 мг/дм³, в стічній воді на виході - 1,05-0,20 мг/дм³ за тривалості 8±0,2 год і кількості біомаси ряски 25±1 г/дм³. Найбільший ефект очищення стічної води від іонів феруму ряскою досягав 50%.

У дослідях без ряски концентрації іонів Феруму в очищеній стічній воді зростали порівняно з концентраціями цих іонів на вході в біореактор на 0,2 мг/дм³. Найбільший ефект очищення від іонів Феруму – 50 % був досягнутий на 6 добу очищення стічних вод в установці. Технологічні показники доочищення стічних вод солодового заводу від іонів феруму ряскою за вищевказаних умов були такими: питоме навантаження на ряску за іонами Феруму досягало 0,24 мг/(г·доба); питома швидкість видалення іонів Феруму зі стічних вод – 0,20 мг/(г·доба); потужність біореактора з рясковими щодо видалення іонів Феруму - 5,0 мг/(дм³·доба). За таких умов було одержано якісне і ефективне доочищення стічних вод від іонів феруму з досягненням концентрацій цих іонів в очищеній воді до 0,2-0,8 мг/дм³, що відповідає санітарним вимогам.

5.2.3 Дослідження щодо видалення нітратів зі стічних вод солодового заводу іммобілізованими на волокнистих носіях мікроорганізмами

Перевищення концентрації нітратів в очищеній стічній воді на виході з очисних споруд солодового заводу порівняно з допустимим скидом ГДС в річку Горинь (табл. 5.1) спонукало до прийняття в устновці біореактора певних заходів щодо очищення стічних вод від нітратів. Для цього в біореактор було внесено носії з іммобілізованими мікроорганізмами і забезпечено в одному з коридорів біореактора (першому) аноксидні умови для денітрифікації.

Концентрації нітратів в стічній воді на вході в біореактор значно змінювались протягом періоду виробничих випробувань від 10 до 53 мг/дм³ (рис. 5.9).

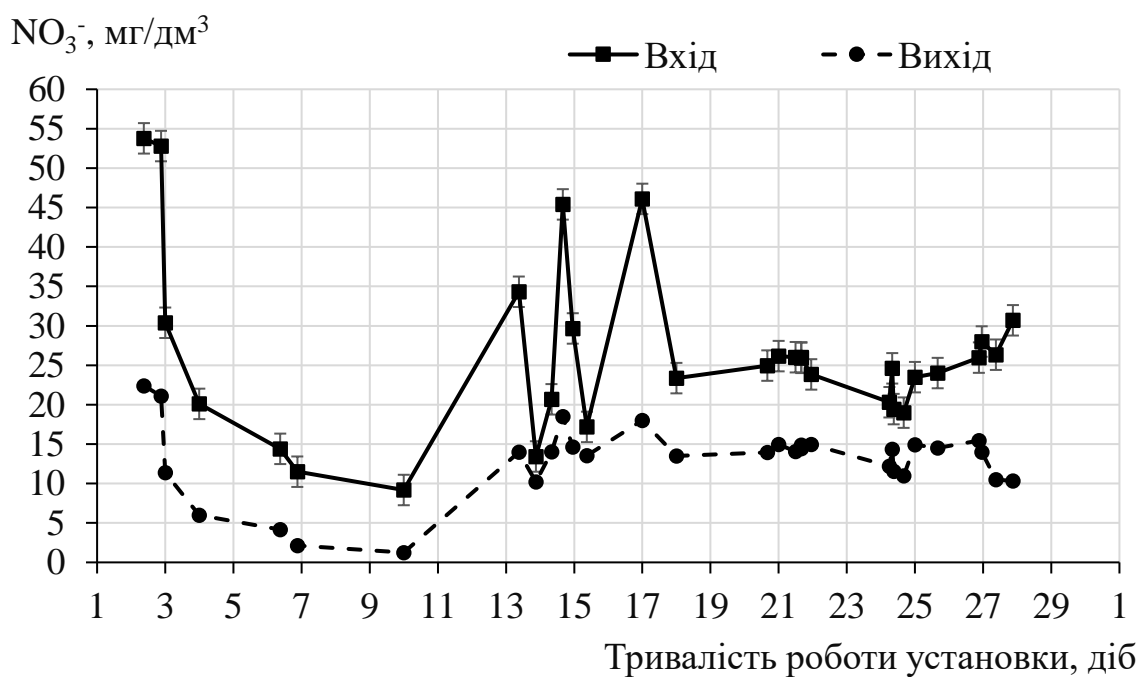


Рис. 5.9 Динаміка концентрації нітратів у стічних водах на вході та на виході з установки

Концентрація нітратів на вході в біореактор суттєво впливає на ступінь їх видалення зі стічних вод. За зростання концентрації нітратів перед біореактором з 10 до 53 мг/дм³ їх концентрації в очищеній стічній воді становлять від 1,25 до 22,4 мг/дм³. Як видно з графіків, найбільша різниця між концентраціями нітратів

в очищеній стічній воді ($21,15 \text{ мг/дм}^3$) менше величини найбільшого перепаду між концентраціями нітратів на вході (43 мг/дм^3) в біореактор, що вказує на зростання ефекту очищення стічної води від нітратів за рахунок іммобілізованих мікроорганізмів при збільшенні вмісту нітратів на вході в споруду.

Видалення нітратів відбувається за участі мікроорганізмів-денітрифікаторів, які населяють біологічну плівку, утворену на волокнистих носіях ВІЯ, та в шарі активного мулу товщиною 1 см, який розміщується поблизу дна споруди внаслідок його винесення разом з очищеною водою з вторинного відстійника. Проходженню процесу денітрифікації сприяють аноксидні умови за низьких концентрацій розчиненого кисню у волокнистому носії з іммобілізованими мікроорганізмами та в активному мулі - $0,3\text{-}0,4 \text{ мг/дм}^3$. Контрольний дослід без встановлення в біореакторі волокнистих носіїв, за відсутності шару активного мулу в біореакторі і в присутності ряски показав зниження концентрації нітратів у стічних водах не більше 5%. Натомість в дослідженнях з іммобілізованими мікроорганізмами, середня величина біомаси яких становила від $2,5 \text{ г/дм}^3$, з шаром активного мулу і без ряски спостерігали зниження концентрації нітратів з $35\text{-}36$ до $14\text{-}15 \text{ мг/дм}^3$ за тривалості 2 години.

Як видно з графіка, наведеного на рис. 5.10 при збільшенні концентрації нітратів на вході в біореактор з 9 до 54 мг/дм^3 відбувається зниження їх концентрацій в очищеній воді до $1,25 - 22,4 \text{ мг/дм}^3$ за лінійною залежністю. Ефекти очищення стічної води від нітратів становили $86,1 - 57,7\%$ при тривалості процесу очищення 2 години.

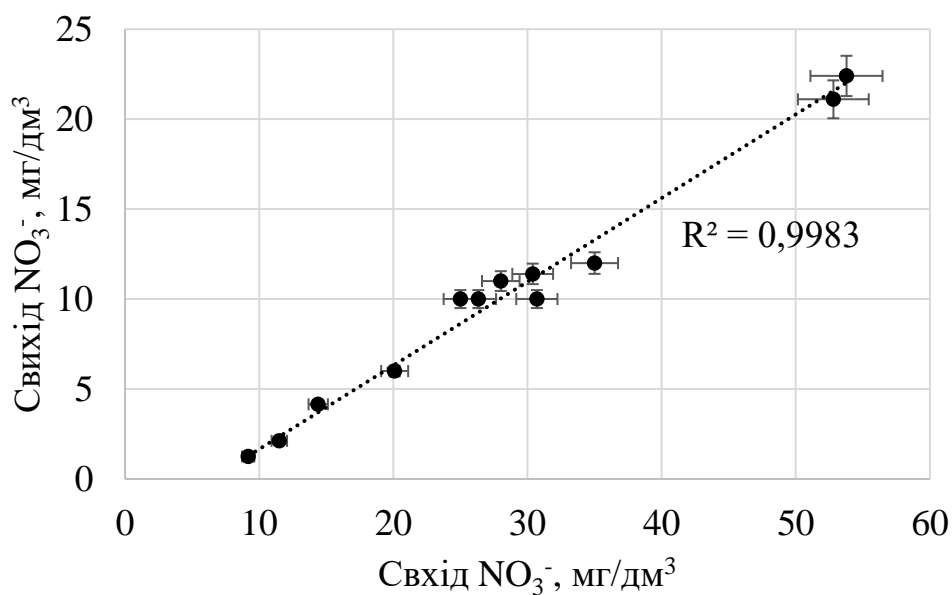


Рис. 5.10 Зміна концентрації нітратів в очищеній стічній воді на виході з біореактора в залежності від концентрації нітратів у стічній воді на вході за тривалості очищення 2 години

Отже, в результаті проведених досліджень було встановлено, що зниження концентрації іонів Феруму та нітратів в очищеній стічній воді на виході з біореактора відбувалось ефективно за тривалості процесу очищення $8 \pm 0,2$ год та кількості біомаси 25 ± 1 г/дм³. Зниження концентрації нітратів до 86,1 % відбувається за рахунок перебігу процесу денітрифікації за участі бактерій-денітрифікаторів, які населяють біологічну плівку носіїв ВІЯ, а іонів Феруму – за рахунок фітоекстракції ряскою *Lemna minor* з ефектом до 50%.

Висновки до розділу

Встановлено, що на очисних спорудах солодового заводу спостерігається недостатня ефективність очищення за показниками: ХСК, концентрації іонів Феруму, нітритів, нітратів, фосфатів, якість очищеної води не відповідає санітарним нормам скиду у річку Горинь. Тому необхідне вдосконалення

технології очищення стічних вод солодового заводу шляхом їх доочищення в розробленому біореакторі з рясковими та іммобілізованими на волокнистих носіях мікроорганізмами.

2. Встановлено, що при доочищенні стічних вод солодового заводу в біореакторі з ряскою за таких раціональних параметрів: тривалість – $8 \pm 0,2$ год; питома біомаса *Lemna minor* – 25 ± 1 г/дм³, за наступних умов: концентрації іонів Феруму в стічній воді на вході в біореактор – 0,60-1,3 мг/дм³; температура води - 18-25 °С; освітлення - природне, концентрації іонів Феруму в очищеній воді становили 0,45-0,80 мг/дм³, що відповідає санітарним вимогам, ефект очищення за цими іонами досягав 50%.

3. Визначено, що при використанні біореактора з ряскою для ефективного доочищення стічних вод від іонів феруму тривалість часу до заміни ряски в споруді становить не менше 14 діб, після чого ряску потрібно замінити на свіжу з культиватора, а відпрацьовану – відвести на утилізацію.

4. Виявлено, що використання біореактора коридорного типу з прямоточним рухом стічної води дало можливість обладнати перший коридор волокнистим носієм ВІЯ з іммобілізованими мікроорганізмами, створити в ньому аноксидні умови з низькими концентраціями розчиненого кисню - 0,3-0,4 мг/дм³, тривалість - 2 год, що дозволило доочистити стічну воду за показниками: ХСК з 119 до 110 мгО₂/дм³; концентрації нітратів з 9-54 мг/дм³ до 1,25-22,4 мг/дм³ з ефектом очищення від нітратів - до 86,1%.

5. Встановлено, на підставі проведених виробничих досліджень доочищення стічних вод Славутського солодового заводу, раціональні величини технологічних параметрів: тривалість 8 год; питома біомаса *Lemna minor* – 25 ± 1 г/дм³; питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими - $0,20 \pm 0,05$ мг/(г·доба); питоме навантаження на ряску за цими іонами - $0,24 \pm 0,05$ мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму - $5,0 \pm 0,3$ мг/(дм³·доба), що дозволяють ефективно очистити стічну воду до нормативним вимог (акт виробничих випробувань, додаток И).

Публікації за результатами роботи, наведеними в розділі:

1. Sablii L., Korenchuk M., Kozar M. The influence of nitrate on the phosphate removal from wastewater in activated sludge treatment process. *Biotechnologia Acta*. 2019. Vol. 12, № 4. С. 50–56. (Здобувачем було встановлено вплив концентрації нітратів на ефективність видалення фосфатів рясковими у стічних водах)
2. Sablii L., Korenchuk M., Kozar M. Using of *Lemna minor* for polluted water treatment from biogenic elements. *Biotechnologia acta*. 2019. Vol. 12, № 5. Р. 82–88. (Здобувачем було встановлено залежність зниження концентрації нітратів від тривалості контакту з ряскою)
3. 12. Sablii L., Korenchuk M. Tertiary wastewater treatment in the bioreactor with *Lemna minor* and immobilized microorganisms. *The scientific heritage*. 2019. Vol. 1, № 41. С. 31–35. (Угорщина) (Здобувачем встановлено динаміку зміни концентрації іонів Феруму в експериментальному біореакторі)
4. Коренчук М.С., Саблій Л.А. Використання *Lemna minor* для доочищення стічних вод солодового заводу від сполук Феруму. «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (23-25 жовтня 2019): матеріали 3-ї міжнародної науково-практичної конференції. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2019. – С. 212-213.

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБКА НОВОЇ ЕФЕКТИВНОЇ БІОТЕХНОЛОГІЇ ДООЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК ФЕРУМУ ТА ЇЇ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА

Для впровадження розробленої нової високоефективної біотехнології доочищення стічних вод від сполук Феруму на очисних спорудах ПрАТ «Славутський солодовий завод», продуктивність яких сьогодні складає 2660 м³/доба, було виконано проектні розрахунки на фактичні витрати стічних вод заводу з масштабуванням біореакторів, підбором необхідного обладнання та пристроїв на основі отриманих раціональних параметрів процесу очищення стічних вод від іонів Феруму в експериментальних та напіввиробничих умовах (розділи 4 та 5).

Отже, для виконання розрахунків було прийнято наступні величини параметрів: концентрація іонів Феруму у стічній, яка надходить на доочищення $C_{en}(Fe) = 2,0$ мг/дм³; питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими $\rho = 0,20 \pm 0,05$ мг/(г·доба); питома біомаса ряски $B = 25 \pm 1$ г/дм³; тривалість світлового дня 12 годин та інтенсивність освітлення не менш ніж 3000 люкс. Використання розробленої технології забезпечить досягнення концентрації іонів Феруму в очищеній стічній воді до 0,8 мг/дм³, що відповідає вимогам нормативних документів. Схему розробленої біотехнології доочищення наведено на рис. 6.1. Технологія включає культивування ряски, доочищення стічних вод від іонів Феруму за допомогою ряскових та знешкодження відпрацьованої біомаси. Технологію впроваджено на очисних спорудах ПрАТ «Славутський солодовий завод», що підтверджено відповідним актом впровадження (додаток К).

6.1 Опис розробленої нової біотехнології доочищення стічних вод

Для запропонованої нової біотехнології доочищення стічних вод солодового заводу від сполук Феруму було розроблено технологічну схему, представлену на рис. 6.1, та апаратурну схему – на рис. 6.2. Біотехнологія включає наступні етапи.

ДР 1. Підготовка біомаси ряски.

Дані допоміжні роботи розраховані на забезпечення процесу культивування ряски, яка є основним біологічним агентом для доочищення стічних вод від сполук Феруму. Вирощування ряски необхідно з причин недостатньої швидкості росту ряскових у очисній споруді - біореакторі з причин уповільнення росту ряски за високої питомої біомаси (розділ 3) та можливого виснаження ремедіаційної здатності ряски (розділ 5).

ДР 1.1. Приготування поживного середовища.

Вирощування ряскових рекомендується здійснювати в культиваторі. Як середовище можна використовувати біологічно очищену стічну воду, яка відводиться з вторинних відстійників очисної станції солодового заводу і характеризується параметрами, наведеними в таблиці 6.1. Нестача макро- та мікроелементів у стічній воді компенсується додатковим введенням окремих складових поживного середовища Штейнберга [154], яке є оптимальним для *L. minor* і забезпечує швидке збільшення біомаси ряски. Для приготування поживного середовища застосовується реактор-змішувач з пропелерною мішалкою Р-3. Приготування середовища є періодичним процесом. Технічна вода подається за допомогою трубопроводу Т.1 дозатором Д-1 в змішувач Р-3. Солі завантажуються дозатором Д-2. В стічній воді міститься невелика кількість іонів магнію, тому потрібно додавати в культиватор розчин $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Також, необхідно вносити в поживне середовище мікроелементи Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , B^{3+} у вигляді відповідних сполук ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3).

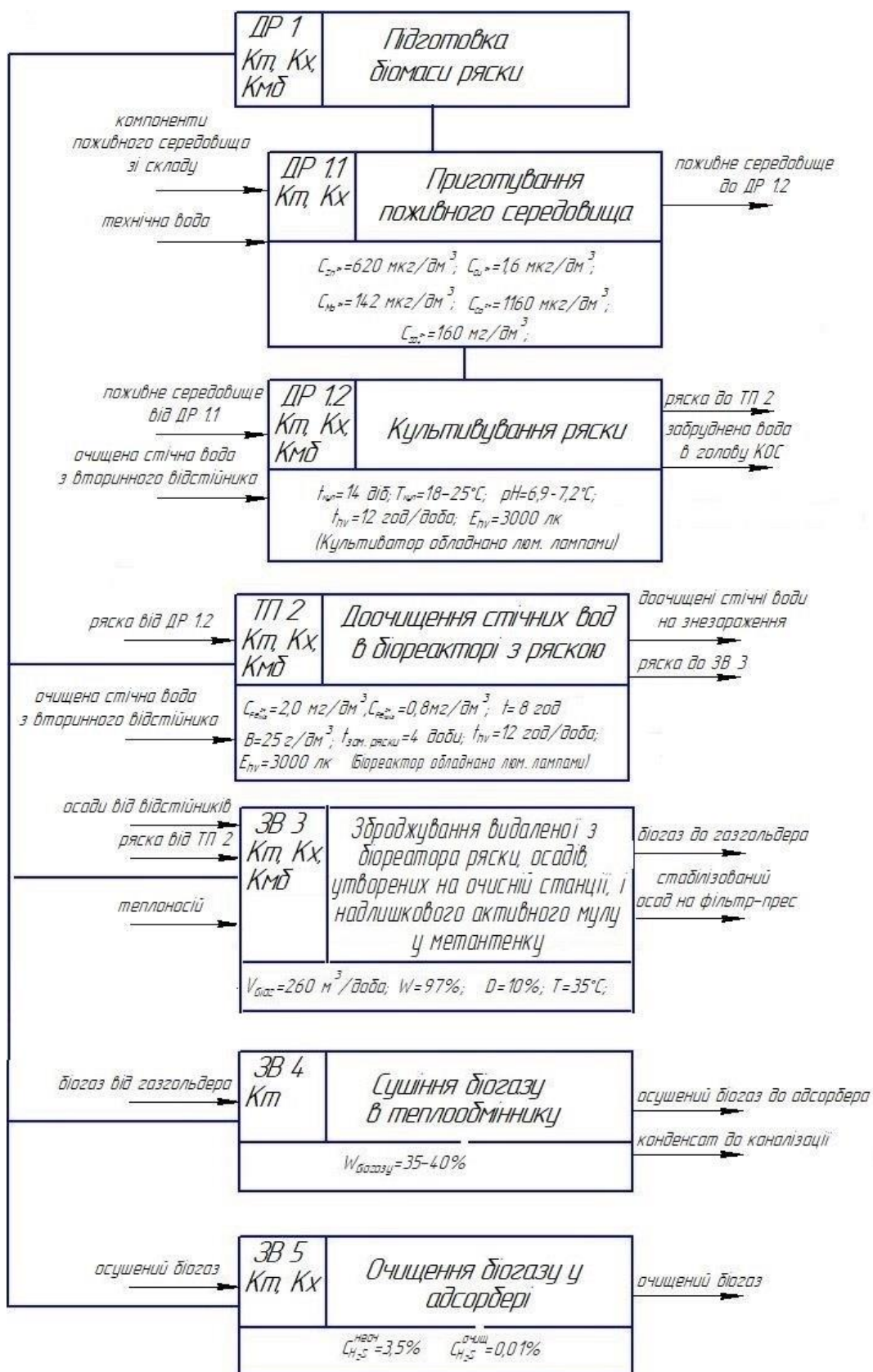


Рис. 6.1 Технологічна схема вузла біотехнології доочищення стічних вод
солодового заводу.

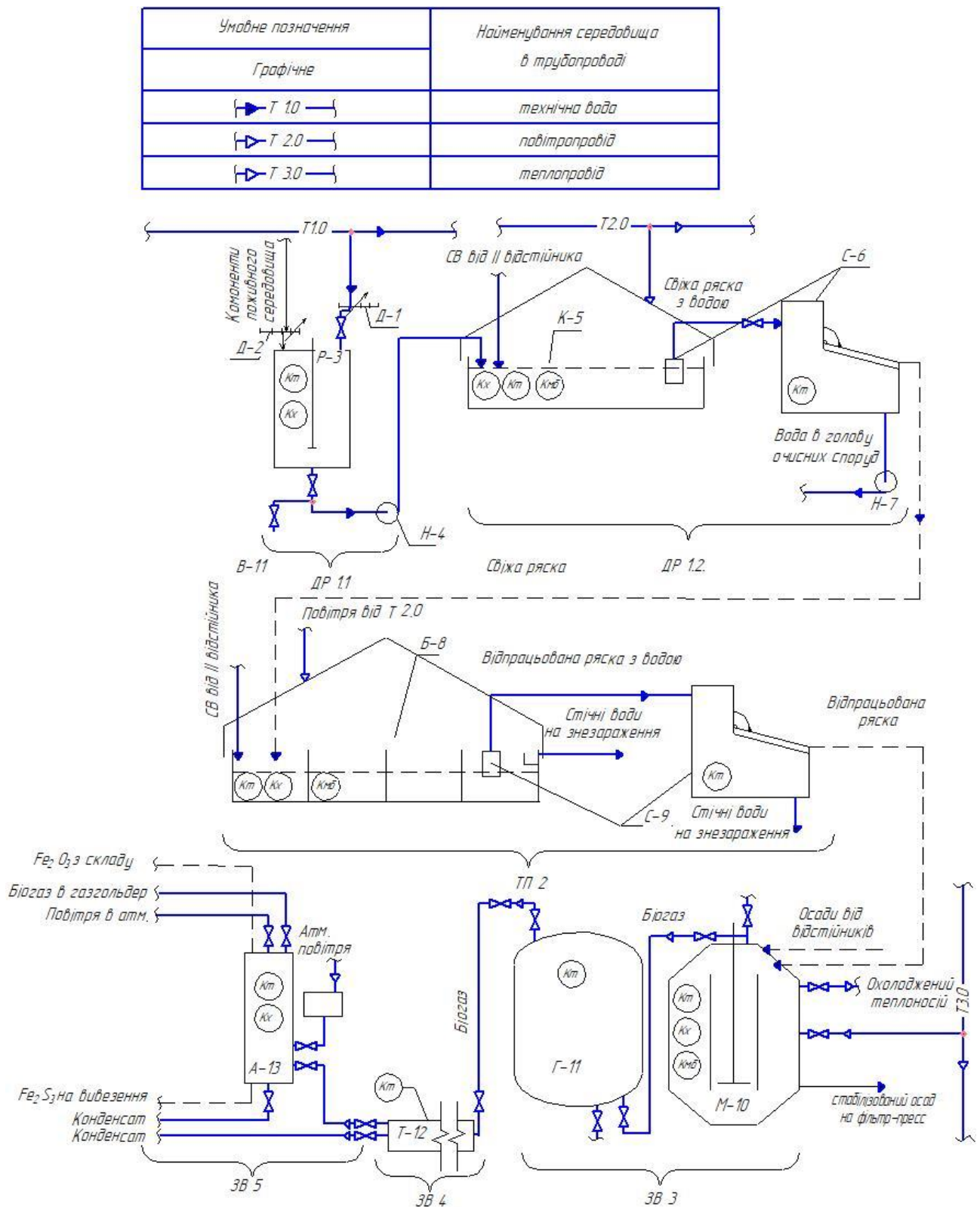


Рис. 6.2 Апаратурна схема біотехнології доочищення стічних вод
солодового заводу

ДР 1.2. Культивування ряски.

Культивування ряскових відбувається в культиваторах К-5 з робочою глибиною 0,3 м. Культиватор – залізобетонна споруда, заповнена очищеною стічної водою після вторинного відстійника, в яку дозують концентроване поживне середовище з ДР 1.1. Для захисту від вітру, опадів та низьких температур у холодний період року передбачено накриття резервуара щільною прозорою поліетиленовою плівкою на двоскатному металевому каркасі.

Таблиця 6.1

Порівняння показників фізико-хімічного складу очищених стічних вод солодового заводу та поживного середовища для культивування ряски [154]

Показники	Величина	
	Очищені стічні води після вторинних відстійників	Поживне середовище Штейнберга
ХСК, мгО ₂ /дм ³	100-115	_*
БСК _{повн} , мгО ₂ /дм ³	10-15	_*
ЗР, мг/дм ³	10-24	_*
Мінералізація, мг/дм ³	1100-1300	_*
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1,5	1,5
NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	0,02	_*
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	20-40	40
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	10-30	9
Fe _{заг} , мг/дм ³	0,2-1,3	0,6
Ca ²⁺	_*	24
Mg ²⁺	_*	50
Na ⁺ , мкг/дм ³	_*	190
Zn ²⁺ , мкг/дм ³	_*	31
Mo ²⁺ , мкг/дм ³	_*	7,1
Co ²⁺ , мкг/дм ³	_*	58
Cu ²⁺ , мкг/дм ³	_*	0,08

Примітка: * – показники не визначали.

Освітлення в культиваторі рекомендується використовувати комбіноване: природне та штучне з люмінесцентними лампами. Для запобігання застою повітря простір під накриттям необхідно вентилювати. З цією метою можна подавати повітря в кількості 50 м³/год на одну секцію площею 9330 м². Площа поверхні культиватора 18660 м², об'єм – 5598 м³. Тривалість подвоєння ряски становить 5-6 діб. Відбір ряски проводиться спеціальним пристроєм - плаваючим рясковловлювачем С-6. Ряску збирають з поверхні культиватора за допомогою даного пристрою разом з деякою кількістю води та за допомогою насоса подають на барабанне сито, в якому ряска відокремлюється від води, яку перекачують насосом в голову споруд, а ряску вносять в біореактор Б-8.

ТП 2 Доочищення стічних вод в біореакторі з ряскою.

Біологічно очищені стічні води після вторинних відстійників поступають самопливом в біореактор Б-8. Споруда представляє собою залізобетонну конструкцію коридорного типу об'ємом 933 м³ і робочою глибиною 0,3 м. Біореактор потрібно будувати з двускатною покрівлею з металевим каркасом, вкритим щільною поліетиленовою плівкою. Температура води в біореакторі коливається від 18 до 25°C. В біореакторі потрібно забезпечити питому біомасу ряски 25±1 г/дм³ для створення умов для ефективного доочищення стічних вод від іонів Феруму ІІІ. Вода поступово проходить через коридори біореактора, контактуючи з шаром ряски на поверхні водяного дзеркала. Тривалість очищення води в споруді прийнято 8 год. Свіжу порцію ряски від ДР 1.3 потрібно вносити в перший коридор біореактора, а відпрацьовану ряску - видаляти з останнього коридора за допомогою плаваючого рясковловлювача С-9 витисненням. Для запобігання виносу біомаси ряски з біореактора передбачене влаштування перегородки висотою не менше 0,1 м над рівнем води і занурення на глибину не менше 0,2 м під рівень води. Очищені стічні води відводяться з біореактора з ряскою на знезараження. Відпрацьовану біомасу ряски разом з

осадами очисної станції (з первинних відстійників) і надлишковим активним мулом (з вторинних відстійників) подають на знешкодження.

ЗВ 3 Зброджування видаленої з біореактора ряски, осадів, утворених на очисній станції, і надлишкового активного мулу у метантенку.

Відпрацьована біомаса, видалена з біореактора за допомогою рясковловлювача С-9, завантажується у метантенк М-10 разом з осадами, які утворюються на очисній станції, і надлишковим активним мулом для зброджування та отримання біогазу. Вологість суміші всіх перерахованих відходів, які подають в метантенк, становить 97%, добове завантаження відходів у метантенк прийняте 10% при використанні мезофільного режиму зброджування за температури $35\pm 1^{\circ}\text{C}$. Для підігрівання осадів у метантенку можна використовувати гостру пару.

Питомий вихід біогазу за об'ємом на одиницю відходів прийнято $0,9 \text{ дм}^3/\text{кг}$. Вміст метану в такому газі може досягати 45-55%. Зброджені відходи рекомендується подавати на стрічковий фільтр-прес для зневоднення. Отриманий біогаз направляється в теплообмінник Т-11 до ЗВ 5.

ЗВ 4 Сушіння біогазу

Біогаз з метантенка поступає в кулер Т-12 для зниження вологості біогазу з 100% до 35-40% за рахунок конденсації внаслідок охолодження при контакті з трубчастим теплообмінником. Конденсат самопливно відводиться в каналізаційну систему. Осушений біогаз поступає до адсорбера А-13.

ЗВ 5 Очищення біогазу в адсорбері.

Біогаз з кулера Т-12 поступає в адсорбер А-13, де очищується від сірководню до його концентрації 0,01% внаслідок контакту з Fe_2O_3 . Конденсат відводиться у приймальну камеру очисних споруд солодового заводу. Отриманий біогаз може бути використаний на потреби опалення підприємства.

6.2 Визначення конструктивних параметрів споруд для впровадження розробленої біотехнології доочищення стічних вод

Розрахунки споруд та вибір обладнання, що застосовуються для впровадження розробленої біотехнології, дозволяють визначити капітальні витрати на будівництво, закласти амортизаційні витрати у собівартість очищення стічних вод, встановити кількість видаленої з біореактора в результаті процесу очищення стічних вод відпрацьованої біомаси ряски, потрібні кількості хімічних речовин на її культивування та об'єм утвореного при зброджуванні відходів біогазу.

6.2.1 Розрахунок біореактора з рясковими для доочищення стічних вод від сполук Феруму

Біореактор з рясковими розраховували за витратою стічних вод солодового заводу $Q = 2660 \text{ м}^3/\text{доба}$ та за рекомендованими в результаті проведених досліджень і наведеними в розділах 4 та 5 раціональними параметрами процесу очищення: питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими $\rho = 0,20 \text{ мг}/(\text{г} \cdot \text{доба})$; питома біомаса ряски $B = 25 \text{ г}/\text{дм}^3$. Концентрація іонів Феруму в стічній воді на вході в біореактор з рясковими була прийнята $C_{en}(\text{Fe}) = 2,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (табл. 5.1). Концентрацію іонів Феруму в очищеній стічній воді на виході з біореактора було прийнято $C_{ex}(\text{Fe}) = 0,3 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Розрахункова тривалість очищення в біореакторі з ряскою може бути визначена за формулою:

$$t_p = \frac{C_{en}(\text{Fe}) - C_{ex}(\text{Fe})}{B \cdot \rho} \cdot 24 = \frac{(2,0 - 0,3)}{25 \cdot 0,20} \cdot 24 = 8,2 \text{ год.} \quad (6.1)$$

Об'єм біореактора обчислюється за формулою:

$$W = \frac{Q \cdot t_p}{24} = \frac{2660 \cdot 8,2}{24} = 908,8 \text{ м}^3. \quad (6.2)$$

Прийнято об'єм біореактора рівний 910 м^3 . Глибину біореактора рекомендується прийняти $h = 0,3 \text{ м}$, так як основний біологічний агент - ряскові,

і процес очищення стічних вод відбувається в поверхневому шарі води. Мінімальну кількість секцій $n_{\text{сек}}$ коридорного біореактора потрібно прийняти 2.

Оскільки біореактор з рясковими запропоновано коридорного типу, то рекомендується прийняти співвідношення довжини коридора до ширини $l/b = z = 30$. Прийнята кількість коридорів $n = 4$.

Об'єм однієї секції становитиме

$$W_{\text{сек}} = \frac{W}{n_{\text{сек}}} = \frac{910}{2} = 455 \text{ м}^3. \quad (6.3)$$

Площу поверхні водяного дзеркала однієї секції біореактора можна визначити таким чином

$$S_{\text{сек}} = \frac{W_{\text{сек}}}{h} = \frac{455}{0,3} = 1517 \text{ м}^2. \quad (6.4)$$

Площа одного коридора буде дорівнювати

$$S_{\text{к}} = \frac{S_{\text{сек}}}{n} = \frac{1517}{4} = 379,25 \text{ м}^2. \quad (6.5)$$

Ширина коридора біореактора становитиме

$$b = \sqrt{\frac{S_{\text{к}}}{z}} = \sqrt{\frac{379,25}{30}} = 3,56 \text{ м}. \quad (6.6)$$

Приймаємо ширину коридора біореактора 3,6 м.

Довжина одного коридора при цьому становитиме

$$l = z \cdot b = 30 \cdot 3,6 = 108 \text{ м}. \quad (6.7)$$

За прийнятих розмірів коридора біореактора: довжини 108 м; ширини 3,6 м; глибини 0,3 м, кількості коридорів 4, споруд 2, загальний об'єм біореакторів буде становити 933 м^3 , загальна площа – 3110 м^2 .

6.2.2 Розрахунок культиватора для ряски

Згідно даних розділу 5, необхідно замінювати біомасу ряски в біореакторі кожні $t_{\text{зам.}} = 14$ діб. Глибину культиватора прийнято 0,3 м. Враховуючи питому біомасу $B = 25$ г/дм³ і загальний об'єм біореакторів 933 м³, необхідна кількість біомаси в культиваторі буде становити

$$B_{\text{реак}} = B \cdot W = 25 \cdot 933 = 23325 \text{ кг.} \quad (6.8)$$

В біореакторі прийнято поступове витіснення шару ряски із заміною її на свіжу (з культиватора). Тоді кількість біомаси, яку необхідно замінювати за годину, становитиме

$$B_f = \frac{B_{\text{реак}}}{t_{\text{зам.}} \cdot 24} = \frac{23325}{14 \cdot 24} = 69,4 \text{ кг/год.} \quad (6.9)$$

При культивуванні варто враховувати вирощування додаткової кількості біомаси для непередбачуваних обставин в кількості 100 %. Тому загальна кількість біомаси, яку необхідно культивувати, становитиме

$$W_{\text{заг}} = 2 \cdot B_{\text{реак}} = 2 \cdot 23325 = 46650 \text{ кг.} \quad (6.10)$$

Для забезпечення відсутності інгібування росту ряски, яке відбувається при перевищенні максимальної питомої кількості біомаси на одиницю площі $B_{\text{vmax}} = 2,5 \pm 0,1$ кг/м² [151], необхідна площа культиватора становитиме

$$S_{\text{кул}} = W_{\text{заг}} / B_{\text{vmax}} = 46650 / 2,5 = 18660 \text{ м}^2. \quad (6.11)$$

Прийнято 2 культиватори площею $S_{\text{сек.кул}} = 9330$ м² кожний, глибиною $h = 0,3$ м. Об'єм одного культиватора буде

$$V_{\text{сек.кул}} = S_{\text{сек.кул}} \cdot h = 9330 \cdot 0,3 = 2799 \text{ м}^3 \quad (6.12)$$

Кількість врожаїв ряски за рік становитиме

$$N = 365 / t_{\text{зам}} = 365 / 14 = 26. \quad (6.13)$$

Врожай ряски по біомасі фактичної вологості за рік становитиме

$$M_{\text{рік}} = W_{\text{заг}} \cdot N = 46650 \cdot 26 = 1212900 \text{ кг/рік.} \quad (6.14)$$

Врожай біомаси ряски за сухою речовиною буде дорівнювати

$$M_{\text{сух.рік}} = \frac{M_{\text{рік}} \cdot (100 - 97)}{100}, \text{ кг/рік.} \quad (6.15)$$

$$M_{\text{сух.рік}} = \frac{1212900 \cdot (100 - 97)}{100} = 36387 \text{ кг/рік.}$$

Добова кількість біомаси фактичної вологості $V_{\text{ряски}}$ становить 3323 кг/доба, а за сухою речовиною $V_{\text{сух. ряски}} - 100$ кг/доба.

6.2.3 Визначення необхідної тривалості штучного освітлення

Для забезпечення освітлення ряски в культиваторі і біореакторі зі світловим потоком не менш ніж 3000 лк рекомендується встановлювати світильники потужністю 400 Вт в кількості 83 в біореакторі та 493 в культиваторі і враховуючи, що прийнято 2 культиватори і 2 біореактори, то загальна кількість світильників становитиме 1152 шт. [152], що створює значні енерговитрати. Тому, для економії електроенергії передбачено максимальне застосування природного освітлення. В таблиці 6.2 наведено тривалість світлового дня для холодної пори року і необхідну додаткову тривалість штучного освітлення.

Таблиця 6.2

Необхідна тривалість штучного освітлення біореактора та культиватора ряскових протягом року

Число/місяць- число/місяць	Тривалість світлового дня, год	Тривалість штучного освітлення, год/доба	Кількість діб	Загальна тривалість штучного освітлення, год
2.10-16.10	11	1	15	15
17.10-31.11	10	2	15	30
1.11-15.11	9	3	15	45
16.11-30.11	8	4	15	60
1.12-31.12	8	4	31	124
1.01-15.01	8	4	15	60
16.01-31.01	9	3	16	48
1.02-14.02	9	3	14	42
15.02-28.02	10	2	14	28
1.03-15.03	11	1	15	15
Всього:				467

Оскільки оптимальна тривалість світлового дня для вирощування ряски 12 год/доба, то в періоди року з меншою тривалістю природного освітлення передбачено застосування світильників.

Через скорочення тривалості світлового дня з середини жовтня по середину березня нижче 12 годин тривалість штучного освітлення становитиме 467 годин на рік.

6.2.4 Розрахунок метантенка

Для переробки відпрацьованої біомаси ряски, надлишкового активного мулу та сирого осаду з первинних відстійників з метою деструкції органічних речовин, збільшення мінеральної складової та стабілізації цих відходів, а також отримання біогазу як енергоносія доцільним методом є зброджування у метантенках.

Вологість суміші відходів прийнята $W = 97\%$, щільність $\rho = 1 \text{ кг/дм}^3$. Загальна витрата осадів і ряски становить

$$V_{\text{заг.ос.}} = V_{\text{ос.}} + V_{\text{сух.ряски}} = 260 + 1,12 = 261,12 \text{ м}^3/\text{доба}, \quad (6.16)$$

де $V_{\text{ос.}} = 260 \text{ м}^3/\text{доба}$.

Прийнято загальну витрату осадів $V_{\text{заг.ос.}} = 262 \text{ м}^3/\text{доба}$.

Добову дозу завантаження D метантенка для вологості суміші відходів $W = 97\%$ та при мезофільному режимі роботи прийнято 10% [153].

Загальний об'єм метантенків обчислюється за формулою:

$$V_{\text{мет}} = \frac{V_{\text{заг.ос.}} \cdot 100}{D} = \frac{262 \cdot 100}{10} = 2620 \text{ м}^3. \quad (6.17)$$

Прийнято два метантенки об'ємом 1310 м^3 кожний.

Витрата беззольної речовини осадів становитиме

$$M_{\text{без}} = \frac{V_{\text{заг.ос.}} \cdot \rho \cdot (100 - W) \cdot (100 - B_{\text{ос}}) \cdot (100 - Z_{\text{ос}})}{100}; \quad (6.18)$$

$$M_{\text{без}} = \frac{262 \cdot 1 \cdot (100 - 97) \cdot (100 - 6) \cdot (100 - 30)}{10^6} = 5,2 \frac{\text{т}}{\text{доба}}, \quad (6.19)$$

де $V_{\text{ос}}$ - гігроскопічна вологість осаду та надлишкового активного мулу, яка приймається 6 %; $Z_{\text{ос}}$ – зольність осаду і надлишкового активного мулу, яка приймається 30%. Зольність ряски становить 15%, але оскільки об'єм відпрацьованої ряски становить менше 1% від загального об'єму осадів, то прийнято зольність суміші осадів 30%.

Питомий вихід біогазу з одиниці сухої біомаси ряски прийнято $q_r = 0,9 \text{ м}^3/\text{кг}$ сухої біомаси, а відсоток максимального зброджування беззольної речовини $R_{\text{lim}} = 45\%$. Приймаємо частку метану в біогазі 0,45, тоді середня молярна маса біогазу становитиме

$$M = M(\text{CH}_4) \cdot 0,45 + M(\text{CO}_2) \cdot 0,55; \quad (6.20)$$

$$M = 28 \cdot 0,45 + 44 \cdot 0,55 = 36,8 \text{ г/моль}. \quad (6.21)$$

Щільність біогазу за рівнянням Менделєєва-Клапейрона становитиме

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T \cdot 1000}, \text{ кг/м}^3. \quad (6.22)$$

$$\rho = \frac{10^5 \cdot 36,8}{8,314 \cdot 318 \cdot 1000} = 1392 \text{ г/м}^3, \quad (6.23)$$

де P – тиск газу, Па; R – універсальна газова стала; T – температура біогазу, К; 1000 – перерахунок г в кг. Приймаємо щільність біогазу $1,4 \text{ кг/м}^3$.

Вихід біогазу можна обчислити за формулою:

$$V_6 = \frac{M_{\text{без}} \cdot 1000 \cdot R_{\text{lim}} \cdot q_r}{\rho_r}; \quad (6.24)$$

$$V_6 = \frac{5,2 \cdot 1000 \cdot 45 \cdot 0,9}{1,4 \cdot 100} = 1504 \text{ м}^3/\text{доба}$$

Об'єм газгольдера на 4 год перебування біогазу становитиме

$$V_r = \frac{1504 \cdot 4}{24} = 251 \text{ м}^3. \quad (6.25)$$

Прийнято 2 газгольдери об'ємом 130 м^3 .

Витрата осадів Q за сухою речовиною, кг/год, становить

$$Q = \frac{V_{\text{заг.ос.}}}{24} \cdot \rho \cdot 1000 \cdot \frac{(100 - W)}{100}; \quad (6.26)$$

$$Q = \frac{262}{24} \cdot 1 \cdot 1000 \cdot \frac{(100 - 97)}{100} = 327,5 \text{ кг/год},$$

де ρ – щільність осадів, яку прийнято 1 кг/дм^3 ; 24 – коефіцієнт для перерахунку розмірності діб на год; 1000 – коефіцієнт перерахунку м^3 в дм^3 .

Витрати тепла на підігрів метантенка D обчислюються за формулою:

$$D = Q \cdot (T_m - T_{oc}) \cdot c \cdot 0,278 \cdot 10^{-3}; \quad (6.27)$$

$$D = 327,5 \cdot (35 - 12) \cdot 4,2 \cdot 0,278 \cdot 10^{-3} = 8,8 \text{ кВт},$$

де T_m – температура суміші осадів в метантенку, $^{\circ}\text{C}$; T_{oc} – температура осадів, які поступають в метантенк, прийнято 12°C ; c – теплоємність осадів, $4,2 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$.

Загальні витрати тепла на підігрів метантенка разом з 10% тепловтрат становлять

$$D_{\text{заг}} = D \cdot 1,1 = 8,8 \cdot 1,1 = 9,35 \text{ кВт}. \quad (6.28)$$

Вихід тепла з отриманого біогазу за годину становитиме

$$Q_6 = \frac{q_6 \cdot V_6}{24} = \frac{18 \cdot 1504}{24} = 971 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}, \quad (6.29)$$

де q_6 – теплотворна здатність біогазу з вмістом метану 45%, МДж/м^3 .

В перерахунку у кВт отримано 270 кВт/год, що значно перевищує загальні витрати тепла – 9,35 кВт/год на підігрів метантенка і тому є підставою для впровадження біогазової установки в технології очищення стічних вод солодового заводу.

6.3 Техніко-економічна оцінка розробленої біотехнології

Одним з найважливіших економічних показників будь-якої технології є собівартість. Собівартість стічних вод, очищених від іонів Феруму за розробленою новою біотехнологією з використанням ряскових, включає капітальні витрати на будівництво і придбання обладнання та експлуатаційні витрати – на амортизацію, заробітну плату робітників, поточний ремонт,

електроенергію, тепло, воду, хімічні матеріали та ін. витрати. Так як розроблена біотехнологія впроваджується на діючій очисній станції, то при розрахунку собівартості не враховуються витрати на заробітну плату обслуговуючого персоналу очисної станції та витрати на тепло через їх невелику кількість, потрібну для доочищення.

Капітальні витрати на будівництво і монтаж споруд, закупівлю обладнання та амортизаційні відрахування представлено у таблиці 6.3.

Електроенергія споживається при освітленні ряски в біореакторі та культиваторі за допомогою люмінесцентних ламп, при роботі двигунів перемішуючих пристроїв та насосів. Тариф ТОВ «Хмельницькенергозбут» для непобутових споживачів становить 1722,00 грн/(МВт·год). Необхідна потужність ламп, установлених над біореактором і культиватором, буде становити

$$P_{\text{заг}} = P_{\text{світ}} \cdot n_{\text{світ}} = 0,4 \cdot 1152 = 460,8 \text{ кВт}, \quad (6.30)$$

де $P_{\text{світ}}$ – потужність однієї лампи, кВт; $n_{\text{світ}}$ – загальна кількість ламп.

Таблиця 6.3

Капітальні витрати на будівництво і монтаж споруд, закупівлю обладнання
та амортизаційні відрахування

Найменування споруд та обладнання	Од. виміру	Кількість	Капітальні витрати на будівництво од. виміру, тис. грн	Капітальні витрати на будівництво, тис. грн	Вартість монтажу, тис. грн	Капітальні витрати на будівництво і монтаж, тис. грн	Норма амортизації, %	Амортизаційні відрахування, тис. грн/рік
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Біореактор								
1.1.Залізо-бетонна споруда	т	300	2	600	80	680	5	34,00
1.2. Металевий каркас покрівлі	т	6	50	300	30	330	5	16,50
1.3. Покрівельна плівка в рулонах 150 мкм (8х50 м)	шт ·	2	3,5	7	10	17	25	4,25

Продовження таблиці 6.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2. Культиватор								
2.1.Залізо-бетонна споруда	т	400	2	800	150	950	5	47,50
2.2. Металевий каркас даху	т	8	50	400	60	460	5	23,00
2.3. Рулон покрівної плівка 150 мкм (8х50 м)	шт.	6	3,5	21	10	31	25	7,75
3. Споруди для обробки осадів та допоміжне обладнання								
3.1 Метантенк	шт.	2	321	642	50	692	5	34,60
3.2. Газгольдер	шт.	2	120	240	30	270	5	13,50
3.3. Газовий адсорбер	шт.	1	295	295	20	315	5	15,75
3.4. Тепло-обмінник	шт.	1	100	100	30	130	15	19,50
3.5. Рясковловлювач*	шт.	2	200	400	20	420	15	63,00

Продовження таблиці 6.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3.6. Реактор- змішувач**	шт.	6	15	90	40	130	15	19,50
3.7. Дозатор	шт.	6	25	180	30	180	15	27,00
3.8. Насос стічних вод	шт.	2	5	10	10	20	15	3,00
3.9. Люмінесце- нтні лампи	шт.	1152	1,5	1728	84	1812	10	181,2
3.10. Приточна- витяжна вентиляція	шт.	4	5	20	20	40	25	10,00
3.11. Електро- провід	км	5	10	50	60	110	10	11,00
Всього				5883	734	6587		531,05

*- комплект включає плаваючи насос, трубопровід, барабанне сито.

** - пластмасова циліндрична ємність, металева кришка, металева мішалка, електродвигун.

Витрати електроенергії на освітлення люмінесцентними лампами біореактора та культиватора на рік становитимуть

$$KW_{\text{осв.рік}} = P_{\text{заг}} \cdot t_{\text{осв.заг}} = 460,8 \cdot 476 = 219340,8 \text{ кВт} \cdot \text{год/рік} \quad (6.31)$$

де $t_{\text{осв.заг}}$ – загальна тривалість освітлення за рік, год (таблиця 6.2).

Отже, враховуючи вартість електроенергії для непобутових споживачів, витрати електроенергії на освітлення становитимуть

$$C_{\text{ел. осв.}} = \frac{KW_{\text{осв.рік}} \cdot T}{10^{-6}} = \frac{219340,8 \cdot 1722}{10^{-6}} = 377,70 \text{ тис. грн/рік}, \quad (6.32)$$

де T – тариф на електроенергію, грн/(МВт·год). Для непобутових споживачів для ТОВ «Хмельницькенергозбут» становить 1722 грн/(МВт·год);

Експлуатаційні витрати на електроенергію при роботі перемішуючих пристроїв, насосів та рясковловлювачів обчислено за формулою:

$$C_{\text{ел.}} = \frac{KW \cdot T}{10^{-6}}, \text{ тис. грн/рік}, \quad (6.33)$$

де KW – витрати електроенергії, кВт · год/рік.

Результати розрахунків експлуатаційних витрат на електроенергію наведено в таблиці 6.4.

В технології застосовуються хімічні матеріали для приготування концентрованих компонентів поживного середовища для культивування ряски, річні експлуатаційні витрати на ці матеріали наведено в таблиці 6.5

Таблиця 6.4

Експлуатаційні витрати на електроенергію

Найменування обладнання	Кількість одиниць	Потужність одиниці, з, кВт	Потужність загальна, кВт	Річна тривалість роботи, год/рік	Витрати електроенергії, кВт·год/рік	Експлуатаційні витрати на електроенергію, тис. грн/рік
Перемішувачий пристрій метантенка	2	1,25	2,5	8760	21900,0	37,71
Перемішувачий пристрій реактора-змішувача	6	0,5	3	8760	26280,0	45,25
Насос для стічної води	2	1,2	2,4	8760	21024,0	36,20
Рясковловлювач	2	1,5	3	8760	26280,0	45,25
Люмінесцентна лампа	1152	0,4	460,8	467	219430,8	377,70
Вентилятор	4	1,5	6	8760	52560,0	90,51
Всього:					225005,6	632,62

Таблиця 6.5

Річні експлуатаційні витрати на хімічні матеріали

Витратні матеріали, од. виміру	Кількість одиниць за рік	Вартість одиниці, грн	Експлуатаційні витрати, тис. грн/рік
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, кг	10	264,00	2,64
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, кг	4,5	86,30	0,39
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$, кг	23	250,00	5,75
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, кг	0,5	550,00	0,28
H_3BO_3 , кг	577	75,00	43,28
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, кг	204,8	130,00	26,62
Всього:			78,96

Витрати водопровідної води для приготування розчинів хімічних матеріалів та миття обладнання становлять 7300 м³ на рік. Водопровідна вода на ПрАТ «Славутський солодовий завод» постачається з власної свердловини і

собівартість 1 м³ води становить 8,00 грн. Річні експлуатаційні витрати на воду становлять 58,40 тис. грн.

Річні витрати на експлуатацію очисних споруд розробленої біотехнології зведено в таблиці 6.6.

Таблиця 6.6

Річні витрати на експлуатацію очисних споруд розробленої біотехнології
доочищення стічних вод солодового заводу

Стаття витрат	Річні експлуатаційні витрати, тис. грн	Витрати на 1 м ³ стічних вод, грн	Частка від сумарних річних експлуатаційних витрат, %
Електроенергія	632,62	0,65	48,49
Хімічні матеріали	78,96	0,08	6,05
Вода	58,40	0,06	4,48
Амортизація	531,05	0,55	40,70
Всього:	884,07	1,28	95,24
Позавиробничі витрати (5% цехової собівартості)	44,20	0,06	4,76
Всього:	1304,76	1,34	100,00

Таким чином, на основі техніко-економічних розрахунків визначено капітальні витрати на будівництво і монтаж очисних споруд та обладнання, які складають 6578 тис. грн. та експлуатаційні витрати у кількості 1304,76 тис. грн./рік. Найбільшими складовими річних витрат на експлуатацію очисних споруд є амортизаційні і витрати на електроенергію, які складають, відповідно, 40,70% і 48,49%. Собівартість очищення 1 м³ стічних вод з використанням розробленої біотехнології доочищення стічних вод солодового заводу становить 1,34 грн.

Висновки до розділу

1. Розроблена ефективна нова біотехнологія доочищення стічних вод солодового заводу з використанням ряскових забезпечує зниження концентрації іонів Феруму менше $0,8 \text{ мг/дм}^3$, що задовольняє санітарні норми за ГДС при відведенні в річку Горинь.

3. Капітальні витрати на будівництво очисних споруд за технологією біологічного доочищення стічних вод солодового заводу від сполук Феруму з використанням ряскових продуктивністю $2660 \text{ м}^3/\text{доба}$ становлять 6578 тис. грн.

4. Використання стічних вод безпосередньо для культивування ряски знижує витрати компонентів поживного середовища і дозволяє вирощувати ряску з мінімальними витратами хімічних матеріалів і чистої води. Частка витрат на хімічні матеріали і водопровідну воду від річних експлуатаційних витрат для розробленої біотехнології становить, відповідно, 6,05 і 4,48 %.

5. Доведено, що впровадження розробленої біотехнології доочищення стічних вод солодового заводу від іонів Феруму дозволяє одержати низьку собівартість очищення стічної води, яка становить $1,34 \text{ грн/м}^3$ з урахуванням заходів для знешкодження відпрацьованої ряски, осадів та надлишкового активного мулу, що утворюються на очисній станції Славутського солодового заводу.

ВИСНОВКИ

У роботі науково обґрунтовано, розроблено і впроваджено біотехнологію очищення стічних вод від іонів Феруму за допомогою ряскових, що дозволяє вирішити важливу науково-технологічну проблему очищення міських та промислових стічних вод і знизити антропогенне навантаження на довкілля.

1. Встановлено, що використання для очищення стічних вод від іонів важких металів методів хімічного осадження призводить до утворення осадів високої вологості; іонного обміну пов'язане з хімічною регенерацією іонітів; електрохімічних методів - з високими енерговитратами; методу осадження біогенним сірководнем - з необхідністю подальшого очищення стічних вод від сульфідів і сірководню; методу біосорбції з використанням мікроорганізмів - з утворенням великої кількості осадів, які потрібно утилізувати.

2. На підставі аналізу літературних джерел виявлено, що серед водних макрофітів для біологічного очищення стічних вод доцільно використовувати ряску малу *Lemna minor*, з точки зору її високої здатності до акумуляції Феруму до 7,5 мг/г, стійкості до температур нижче 10°C, толерантності рослини до широкого діапазону забруднюючих речовин у стічній воді, високої швидкості росту, легкості і зручності збору і транспортування.

3. Виявлено, що для культивування ряскових потрібне середовище Штейнберга та наступні умови: освітленість не менше 3000 лк протягом 12 год на добу; температура 23-25 °C; товщина шару ряски на поверхні водяного дзеркала споруди до 3-4 мм. За таких умов забезпечується швидкий ріст рослин з часом подвоєння 5-6 діб.

4. Встановлено раціональні величини параметрів очищення стічних вод від іонів Fe^{3+} в експериментальному біореакторі з рясковими в контактних і проточних умовах: тривалість очищення $8 \pm 0,2$ годин; питома біомаса ряски 25 ± 1 г/дм³; товщина шару ряски на поверхні водяного дзеркала біореактора 3-4 мм, за початкової концентрації іонів Феруму у модельному розчині

2,0 мг/дм³, за штучного освітлення люмінесцентною лампою 12 год на добу з освітленістю 3000 лк, температури води 18-24°C. Ефект очищення від іонів Fe³⁺ досягав 90%.

5. Визначено рекомендовані для впровадження біотехнології величини технологічних параметрів очищення стічних вод від іонів Феруму при використанні біореактора з рясковими: питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими 0,20±0,05 мг/(г·доба); питоме навантаження на ряску за іонами Феруму 0,24±0,05 мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів Феруму 5,0±0,3 мг/(дм³·доба), які дозволяють розрахувати і запроектувати раціональну й економічно вигідну очисну споруду.

6. Доведено що при очищенні стічних вод Понінківської картонно-паперової фабрики з показником ХСК 520 мгО₂/дм³, початковою концентрацією іонів Феруму 2,0 мг/дм³ в біореакторі з рясковими за питомої біомаси 25 г/дм³ і освітленості 3000 лк протягом 12 год/доба, концентрація Феруму в очищеній воді становила менше 0,3 мг/дм³, що відповідає нормативним вимогам. Збільшення показника ХСК до 1300 мгО₂/дм³ призводить до зниження ефективності процесу очищення на 25%.

7. Визначено, що використання струминного аератора для біологічного очищення стічних вод з активним мулом за кутової швидкості 38 с⁻¹ і ротора з круглими отворами діаметром 12 мм забезпечує збільшення ефекту очищення за показником ХСК до 40%, величину мулового індексу до 90 см³/г, не призводить до подрібнення пластівців активного мулу і загибелі найпростіших та забезпечує зниження енергетичних витрат на очищення.

8. Встановлено на підставі проведених виробничих досліджень доочищення стічних вод Славутського солодового заводу раціональні величини технологічних параметрів доочищення: тривалість – 8 год; питома біомаса *Letna minor* – 25±1 г/дм³; питома швидкість видалення іонів Феруму рясковими 0,20±0,05 мг/(г·доба); питоме навантаження на ряску за іонами Феруму 0,24±0,05 мг/(г·доба); потужність біореактора щодо видалення іонів

Феруму $5,0 \pm 0,3$ мг/(дм³·доба), які забезпечують ефект видалення нітратів до 86,1% і іонів Феруму до 50% та якість очищеної води у відповідності до нормативних вимог.

9. Розроблено біотехнологію, технологічну та апаратурну схеми доочищення стічних вод солодового заводу, яка забезпечує зниження концентрації іонів Феруму в очищеній воді до 0,8 мг/дм³, нітратів - до 25 мг/дм³, відповідно до вимог скиду в річку Горинь. Технологію впроваджено на Славутському солодовому заводі (акт впровадження, додаток К). Собівартість доочищення 1 м³ стічних вод становить 1,34 грн.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році / Київ: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д.С., 2016. 350 с.
2. Загальний перелік ГДК і ОБРВ шкідливих речовин для води рибогосподарських водойм (№ 12-04-11 від 09.08.1990).
3. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2013 році / Київ: Міністерство екології та природних ресурсів України, 2015.
4. Стан навколишнього природного середовища Хмельницької області у 2018 році / Хмельницький: Хмельницька обласна державна адміністрація, департамент природних ресурсів та екології, 2019.
5. Долина Л. Ф. Современная техника и технология для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с.
6. Budnikov N. S. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем. *Соровски образовательный журнал*. 1998. №. 5. С. 23–29.
7. Dolina L. F., Reshetniak T. P. Wastewater Treatment of Industrial Enterprises By the Natural Metals. *Science and Transport Progress. Bulletin of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport*. 2018. Vol. 74, No. 2. P. 7–17.
8. Запольский А. К., Образцов В. В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. - 199 с.
9. Лапань О. В. Перспективи комплексного біосорбційного очищення гальванічних стоків. *Проблеми екологічної біотехнології*. 2013. №. 1.
10. Nicolas A. Gonzalez, Lin Guo. The Potential of *Lemna minor* to Uptake Iron in Water. *Journal of Environmental Science and Engineering A*. 2018. Vol. 7, No. 7.
11. Cabrera M. N. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and Treatment: *Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery*. InTech, 2017. P. 121-137.
12. Коваль В. В., Наталочка В. О., Ткаченко С. К., та ін. Динаміка забруднення

- вод сільськогосподарського призначення солями важких металів в умовах полтавщини. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. 2012. №. 1. С. 40–44.
13. Baby J., Raj J., Biby E., et. al. Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 2011. Vol. 4, No. 4. P. 940-952.
 14. Guilizzoni P. The role of heavy metals and toxic amterials in the physiological ecology of submersed macrophytes. *Aquatic Botany*. 1991. Vol. 41, No. 1. P. 87–109.
 15. Ciszewski D., Aleksander-Kwaterczak U., Pocięcha A., et. al. Small effects of a large sediment contamination with heavy metals on aquatic organisms in the vicinity of an abandoned lead and zinc mine. *Environmental monitoring and assessment*. 2013. Vol. 185, No. 12. P. 9825–42.
 16. Голованова И. Л. Влияние тяжелых металлов на физиолого-биохимический статус рыб и водных беспозвоночных. *Биология внутренних вод*. 2008. №. 1. С. 99–108.
 17. Черников В. А., Алексахин Р. М. Агроэкология: / за ред. В. А. Черников, А. И. Чекереса. Москва: Колос, 2000. 536 с.
 18. Bury N. R. Nutritive metal uptake in teleost fish. *Article in Journal of Experimental Biology*. 2003. Vol. 206. P. 11–23.
 19. Robinson K. A., Baird D. J., Wrona F. J. Surface metal adsorption on zooplankton carapaces: implications for exposure and effects in consumer organisms. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*. 2003. Vol. 122, No. 2. P. 159–67.
 20. Biswas J. Evaluation of various method and efficiencies for treatment of effluent from iron and steel industry-a review. *Inernational Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*. 2013. Vol. 2, No. 3. P. 67–73.
 21. Vineta S., Silvana Z., Sanja R., та ін. Methods for waste waters treatment in textile industry. *International scientific conference "Unitech Gabrovo."* 2014. P. 248–

252.

22. Филатова Е. Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. Vol. 13, No. 2. P. 97–109.
23. Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод: монография / С. С. Душкин, А. Н. Коваленко, М. В. Дегтярь, Т. А. Шевченко; Харьк. нац. акад. городского хоз-ва. – Харьков : ХНАГХ, 2011. – 146 с.
24. Морозов Д. Ю., Шулаев М. В., Емельянов В. М. Исследование адсорбционной очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2004. №. 1. P. 95–98.
25. Шайхиев И. Г., Минлигулова Г. А. Исследование очистки кислых модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, сточными водами нефтехимических производств. *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. №. 12. С. 118–122.
26. Khlebnikova T. D., Khamidullina I. V. Prospects of development of biochemical clearing of industrial sewage from sulphates and heavy metal ions. *Chemical Journal*. 2012. Vol. 19, No. 2. P. 147–155.
27. Fallahizadeh S., Vaezzadeh M., Naghipour D. Comparison of the efficiency of duckweed in heavy metal removal from aqueous solutions in combined and separate forms. *J Adv Environ Health Res*. 2019. Vol. 7. P. 225–232.
28. Alzahrani S., Mohammad A. W., Hilal N., та ін. Comparative study of NF and RO membranes in the treatment of produced water-Part I: Assessing water quality. *Desalination*. 2013. Vol. 315. P. 18–26.
29. Llanos J., Williams P. M., Cheng S., та ін. Characterization of a ceramic ultrafiltration membrane in different operational states after its use in a heavy-metal ion removal process. *Water Research*. 2010. Vol. 44, No. 11. P. 3522–3530.
30. Родионов О. И. Охрана окружающей среды: процессы и аппараты защиты гидросферы. 5-е изд. испр. и доп.: Москва: Юрайт, 2018. 283с.
31. Марченко А. А., Ниживенко М. В., Пархоменко М. Е. Обоснование процесса

- сорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод. *Materials of Conference "Internatinal Journal of Experimental Education."* 2013. №. 11. С. 286.
32. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 2011. Vol. 92, No. 3. P. 407–418.
33. Максим В.И. Оценка взаимного влияния ионов на реагентную очистку сточных вод гальванических производств. *ХиТВ.* – 1997. – т. 19 – №6. с. 579–586.
34. Баталова А. Ю., Назаренко О. Б. Очистка сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов на примере ОАО «МАНОТОМЬ». *Секция 5 Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: сб. статей.* 2014. С. 136–138.
35. Валинурова Э. Р., Гимаева А. Р., Кудашева Ф. Х. Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными адсорбентами. *Вестник Башкирского университета.* 2009. Vol. 14, №. 2. С. 385–388.
36. D.Feng, C.Aldrich, H.Tan. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Minerals Engineering*. 2000. Vol. 13, No. 6. P. 623–642.
37. Сомин В. А., Полетаева М. А., Комарова Л. Ф. Создание вооборотных систем очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. *Ползуновский вестник.* 2008. №. 3. С. 205–209.
38. Abdel-Aziz M. H., Amin N. K., El-Ashtoukhy E.-S. Z. Removal of heavy metals from aqueous solutions by liquid cation exchanger in a jet loop contactor. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 137. P. 126–132.
39. Polat H., Erdogan D. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 148, No. 1–2. P. 267–273.
40. Hankins N. P., Lu N., Hilal N. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Separation and Purification Technology*. 2006. Vol. 51, No. 1. P. 48–56.

41. Саблій Л. А., Бунчак О. М., Жукова В. С., та ін. Обладнання та проектування в біоенергетиці та водоочищенні і управління безпекою праці: / за ред. Є. В. Кузьмінський. Рівне: НУВГП, 2016. 356с.
42. А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін, М.Т. Брик, П.І. Гвоздяк, Т.В. Князькова. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. - Лібра, 2000. - 552 с.
43. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. – Москва: Стройиздат, 1987. – 240 с. .
44. Гомеля М. Д., Трохименко Г. Г., Твердохліб М. М. Знезалізнення природних вод в присутності іонів жорсткості. 2015. Т. 4, №. 20. С. 57–62.
45. Штриплинг Л. О., Туренко Ф. П. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: Учеб. пособие: / за ред. А. И. Григорьев, А. А. Файков. Омск: 2005. 193 с.
46. Багаева Т. В., Ионова Н. Э., Надеева Г. В. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов: Казань: Казанский университет, 2013. 56 с.
47. Addagalla Venkata AjayKumar, Naif A. Darwish, Hilal N. Study of Various Parameters in the Biosorption of Heavy Metals on Activated Sludge. *World Applied Sciences Journal 5 (Special Issue for Environment)*. 2009. P. 32–40.
48. Ahluwalia S. S., Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98, No. 12. P. 2243–2257.
49. Rock S., Pivetz B., Madalinski K., та ін. Introduction to Phytoremediation (EPA/600/R-99/107) / Washington D.C.: 2000.
50. Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A. F. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals. *Chemosphere*. 2004. Vol. 57, No. 8. P. 997–1005.
51. Hozhina E. ., Khramov A. ., Gerasimov P. ., та ін. Uptake of heavy metals, arsenic, and antimony by aquatic plants in the vicinity of ore mining and processing

- industries. *Journal of Geochemical Exploration*. 2001. Vol. 74, No. 1. P. 153–162.
52. Dushenkov V., Kumar P., Motto H., та ін. Rhizofiltration - the use of Plants to Remove Heavy-Metals from Aqueous Streams. *Environmental science & technology*. 1995. Vol. 29, No. 5. P. 1239–1245.
53. Минаева О. М., Акимова Е. Е., Минаев К. М., та ін. Поглощение ряда тяжелых металлов из водных растворов растениями водного гиацинта (*Eichhornia crassipes* (mart.) solms). *Вестник Томского государственного университета. Биология*. 2009. Т. 4, № 8. С. 106–111.
54. Петракова Е. А., Анищенко Л. Н. Биоконверсия тяжелых металлов в фиторемедиационных технологиях доочистки и очистки сточных вод. *Астраханский вестник экологического образования*. 2016. Т. 1, №. 35. С. 46–49.
55. Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод: / за ред. Л. А. Саблій. Рівне: НУВГП, 2013. 291 с.
56. Laurent J., Casellas M., Dagot C. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 162, No. 2–3. P. 652–660.
57. Farizoglu B., Keskinler B., Yildiz E., та ін. Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. *Process Biochemistry*. 2004. Vol. 39, No. 12. P. 2283–2291.
58. Nouha K., Kumar R. S., Tyagi R. D. Heavy metals removal from wastewater using extracellular polymeric substances produced by *Cloacibacterium normanense* in wastewater sludge supplemented with crude glycerol and study of extracellular polymeric substances extraction by different methods. *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 212. P. 120–129.
59. Hussain A., Hasan A., Javid A., та ін. Exploited application of sulfate-reducing bacteria for concomitant treatment of metallic and non-metallic wastes: a mini review. *3 Biotech*. 2016. Vol. 6, No. 2. P. 119.
60. Postgate J. R. The Sulfate-Reducing Bacteria. *Journal of Basic Microbiology*.

1985. Vol. 25, No. 3. P. 202–202.
61. Liu Z., Li L., Li Z., та ін. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate-reducing bacteria in an expanded granular sludge bed reactor. *Environmental Technology*. 2018. Vol. 39, No. 14. P. 1814–1822.
62. Jong T., Parry D. L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*. 2003. Vol. 37, No. 14. P. 3379–3389.
63. Kiran M. G., Pakshirajan K., Das G. Heavy metal removal from multicomponent system by sulfate reducing bacteria: Mechanism and cell surface characterization. *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 324. P. 62–70.
64. Франк Ю. А., Лушников С. В. Биотехнологический потенциал сульфатредуцирующих бактерий. *Экология и промышленность России*. 2006. С. 10–13.
65. Краснова Ю. Ю., Турбулаев Е. С., Карпова Е. О. Роль сульфатредуцирующих бактерий в очистке сточных вод с тяжелыми металлами. *Молодой Ученый*. 2014. Т. 75, №. 16. С. 142–144.
66. Меркушев Ю. Н., Маклецов В. Г., Петров В. Г. Извлечение меди, никеля и цинка из отработанных растворов гальванического производства. *Экология и промышленность России*. 2002. №. 8. С. 21–22.
67. Чернышов В. Н., Кижаяев В. Ф. Биотехнология глубокой минерализации осадков городских сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. *Коммунальное хозяйство городов*. 2010. №. 93. С. 225–231.
68. Данилович Д. А., Козлов М. Н., Аджиенко В. Е., та ін. Перспективные технологии в области обработки осадков. *Водоснабжение и санитарная техника*. 1996. №1. С. 12–14.
69. Марченко О. М., Пшинко Г. М. Біологічне вилуговування важких металів з осадів побутових стічних вод. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер.Хімія)*. 2015. Т. 1, №. 33. С. 83–87.
70. Pathak A., Dastidar M. G., Sreekrishnan T. R. Bioleaching of heavy metals from

- sewage sludge by indigenous iron-oxidizing microorganisms using ammonium ferrous sulfate and ferrous sulfate as energy sources: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 171, No. 1–3. P. 273–278.
71. Babel S., Dacera M. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application : A review. 2006. Vol. 26. P. 988–1004.
 72. Shooner F., Tyagi R. D. Thermophilic microbial leaching of heavy metals from municipal sludge using indigenous sulphur-oxidizing microbiota. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1996. Vol. 45, No. 3. P. 440–446.
 73. Bayat B., Sari B. Comparative evaluation of microbial and chemical leaching processes for heavy metal removal from dewatered metal plating sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 174, No. 1–3. P. 763–769.
 74. Никовская К. В., Калиниченко Г. Н. Биовыщелачивание тяжелых металлов из иловых осадков после биологической очистки муниципальных сточных вод. *Химия и технология воды*. 2013. Т. 35, №. 2. С. 140–150.
 75. Konontcev S., Sabliy L., Kozar M., та ін. Treatment of recirculating water of industrial fish farms in phytoreactor with lemnoideae. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, No. 10–89. P. 61–66.
 76. Peng K., Luo C., Lou L., та ін. Bioaccumulation of heavy metals by the aquatic plants *Potamogeton pectinatus* L. and *Potamogeton malaianus* Miq. and their potential use for contamination indicators and in wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 2008. Vol. 392, No. 1. P. 22–29.
 77. Mishra V. K., Tripathi B. D. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99, No. 15. P. 7091–7097.
 78. Oporto C., Arce O., Broeck E. Van den, та ін. Experimental study and modelling of Cr (VI) removal from wastewater using *Lemna minor*. *Water Research*. 2006. Vol. 40, No. 7. P. 1458–1464.
 79. Iqbal Id J., Javed Id A., Baig M. A. Growth and nutrient removal efficiency of duckweed (*Lemna minor*) from synthetic and dumpsite leachate under artificial

- and natural conditions. *PLoS ONE* 14(8): 2019. Vol. 14, No. 8.
80. Timmerman M., Hoving I. E. Purifying manure effluents with duckweed. Livestock research report 942 / Wageningen UR Livestock Research (University & Research centre), Wageningen: 2016.
 81. J. Cheng, L. Landesman, B. A. Bergmann, et. al. Nutrient removal from swine lagoon liquid by *Lemna minor* . *Transactions of the ASAE*. 2002. Vol. 45, No. 4.
 82. Filbin G. J., Hough R. A. Photosynthesis, photorespiration, and productivity in *Lemna minor*. *Limnology and Oceanography*. 1985. Vol. 30, No. 2. P. 322–334.
 83. Lasfar S., Monette F., Millette L., et. al. Intrinsic growth rate: A new approach to evaluate the effects of temperature, photoperiod and phosphorus-nitrogen concentrations on duckweed growth under controlled eutrophication. *Water Research*. 2007. Vol. 41, No. 11. P. 2333–2340.
 84. Anderson L., Martin D. F. Effect of light quality on the growth of duckweed, *Lemna minor*. *Florida Scientist*. 205AD. Vol. 68, No. 1. C. 20–24.
 85. Henkel J. Oxygen Transfer Phenomena in Activated Sludge. Dissertation. der Technischen Universität Darmstadt. 2010. 179 c.
 86. Yenkie M. K. N., Geissen S. U., Vogelpohl A. Biokinetics of wastewater treatment in the high performance compact reactor (HCR). *The Chemical Engineering Journal*. 1992. Vol. 49, No. 1.
 87. Patil M. S., Usmani G. A. Laboratory Scale Study of Activated Sludge Process in Jet Loop Reactor for Waste Water Treatment. *Journal of Engineering Research and Applications*. 2014. Vol. 4, No. 5. P. 68–74.
 88. Bloor J. C., Anderson G. K., Willey A. R. High rate aerobic treatment of brewery wastewater using the jet loop reactor. *Water Research*. 1995. Vol. 29, No. 5. P. 1217–1223.
 89. Petruccioli M., Cardoso Duarte J., Eusebio A., et. al. Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry*. 2002. Vol. 37, No. 8. P. 821–829.
 90. Wei C., Zhang T., Feng C., та ін. Treatment of food processing wastewater in a

- full-scale jet biogas internal loop anaerobic fluidized bed reactor. *Biodegradation*. 2011. Vol. 22, No. 2. P. 347–357.
91. Pant D., Adholeya A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98, No. 12. P. 2321–2334.
92. Eusébio A., Mateus M., Baeta-Hall L., та ін. Characterization of the microbial communities in jet-loop (JACTO) reactors during aerobic olive oil wastewater treatment. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2007. Vol. 59, No. 3. P. 226–233.
93. КНД 211.1.4.021-95. Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах / Український науковий центр охорони вод, 1995.
94. КНД 211.1.4.02-95. «Методика визначення біологічного споживання кисню (БСК) в поверхневих і стічних водах». / Український науковий центр охорони вод, 1995.
95. КНД 211.1.4.039-95 “Методика гравіметричного визначення завислих (суспендованих) речовин в природних і стічних водах” / Український науковий центр охорони вод, 1995.
96. МВВ 081/12-0106-03 “ Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації амоній-іонів фотоколориметричним методом з реактивом Неслера” / Український науково-дослідний інститут екологічних проблем (УкрНДІЕП), 2004.
97. КНД 211.1.4.023-95 “Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Гріса в поверхневих та очищених стічних водах” / Український науковий центр охорони вод, 1995.
98. КНД 211.1.4.027-95 “Методика фотометричного визначення нітратів з саліциловою кислотою в поверхневих і біологічно очищених водах” / Український науковий центр охорони вод, 1995.
99. КНД 211.1.4.043-95 “Методика фотометричного визначення фосфатів у стічних водах” / Український науковий центр охорони вод, 1995.

100. МВВ № 081/12-0175-05 “Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданідом” / Український науково-дослідний інститут екологічних проблем (УкрНДІЕП), 2005.
101. Кутикова Л. А. Фауна аэротенков (Атлас): / за ред. Л. А. Кутикова. Санкт-Петербург: Наука, 1984. 264 с.
102. Яковлев С. В., Карелин А. ., Ласков Ю. М., та ін. Очистка производственных сточных вод: / за ред. С. В. Яковлев. Москва: Стройиздат, 1979. 320 с.
103. Siedow J. N. Plant lipoxygenase: Structure and function. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 1991. Vol. 42, No. 1. P. 145–188.
104. Mengel K., Kirkby E. A., Kosegarten H., et. al. Plant Nutrients: *Principles of Plant Nutrition*. Dordrecht, Springer Netherlands, 2001.
105. Higuchi K., Nishizawa N.-K., Yamaguchi H., та ін. Response of nicotianamine synthase activity to Fe-deficiency in tobacco plants as compared with barley. *Journal of Experimental Botany*. 1995. Vol. 46. P. 1061–1063.
106. Kobayashi T., Nishizawa N. K. Iron Uptake, Translocation, and Regulation in Higher Plants. *Annual Review of Plant Biology*. 2012. Vol. 63, No. 1. P. 131–152.
107. Tagawa K., Arnon D. I. Ferredoxins as electron carriers in photosynthesis and in the biological production and consumption of hydrogen gas. *Nature*. 1962. Vol. 195, No. 4841. P. 537–543.
108. Rout G. R., Sahoo S. Role of iron in plant growth and metabolism. *Reviews in Agricultural Science*. 2015. Vol. 3, No. 1. P. 1–24.
109. Knaff D. B., Hirasawa M. Ferredoxin-dependent chloroplast enzymes. *Biochimica et biophysica acta*. 1991. Vol. 1056, No. 2. P. 93–125.
110. Pascalis A. R. De, Jelesarov I., Ackermann F., et. al. Binding of ferredoxin to ferredoxin: NADP⁺ oxidoreductase: The role of carboxyl groups, electrostatic surface potential, and molecular dipole moment. *Protein Science*. 1993. Vol. 2, No. 7. P. 1126–1135.
111. Nikolic M., Römheld V. Mechanism of Fe uptake by the leaf symplast: Is Fe

- inactivation in leaf a cause of Fe deficiency chlorosis? *Plant and Soil*. 1999. Vol. 215, No. 2. P. 229–237.
112. W S. Mechanism and regulation of reduction based iron uptake in plants. *New phtyologist*. 2002. Vol. 141. P. 1–26.
 113. Kim S. A., Guerinot M. Lou. Mining iron: Iron uptake and transport in plants. *FEBS Letters*. 2007. Vol. 581, No. 12. P. 2273–2280.
 114. Guerinot M. Lou. The ZIP family of metal transporters. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*. 2000. Vol. 1465, No. 1–2. P. 190–198.
 115. Eide D., Broderius M., Fett J., et. al. A novel iron-regulated metal transporter from plants identified by functional expression in yeast. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1996. Vol. 93, No. 11. P. 5624–5628.
 116. Zhao H., Eide D. The yeast ZRT1 gene encodes the zinc transporter protein of a high-affinity uptake system induced by zinc limitation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1996. Vol. 93, No. 6. P. 2454–2458.
 117. Wixon J. *Arabidopsis thaliana. Comparative and Functional Genomics*. 2001. Vol. 2, No. 2. P. 91–98.
 118. Korshunova Y. O., Eide D., Clark W. G., та ін. The IRT1 protein from *Arabidopsis thaliana* is a metal transporter with a broad. *Plant Molecular Biology*. 1999. Vol. 40, No. 1. P. 37–44.
 119. Welch R. M. Micronutrient Nutrition of Plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*. 1995. Vol. 14, No. 1. P. 49–82.
 120. Fox L. E. Solubility of colloidal ferric hydroxide. *Nature*. 1988. Vol. 333, No. 6172. P. 442–444.
 121. Marschner H., Romheld V. Strategies of plants for acquisition of iron. *Plant and Soil*. 1994. No. 165. P. 261–274.
 122. Delhaize E. A Metal-Accumulator Mutant of *Arabidopsis thaliana*. *Plant Physiology*. 1996. Vol. 111, No. 3. P. 849–855.

123. Lass B., Thiel G., Ullrich-Eberius C. I. Electron transport across the plasmalemma of *Lemna gibba* G1. *Planta*. 1986. Vol. 169, No. 2. P. 251–259.
124. Brüggemann W., Maas-Kantel K., Moog P. R. Iron uptake by leaf mesophyll cells: The role of the plasma membrane-bound ferric-chelate reductase. *Planta*. 1993. Vol. 190, No. 2. P. 151–155.
125. Grill E., Winnacker E. L., Zenk M. H. Phytochelatins, a class of heavy-metal-binding peptides from plants, are functionally analogous to metallothioneins. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1987. Vol. 84, No. 2. P. 439–43.
126. Murata Y., Itoh Y., Iwashita T., et. al. Transgenic petunia with the iron(III)-phytosiderophore transporter gene acquires tolerance to iron deficiency in alkaline environments. *PLoS ONE*. 2015. Vol. 10, No. 3.
127. Connorton J. M., Balk J., Rodríguez-Celma J. Iron homeostasis in plants-a brief overview. *Metallomics*. 2017. Vol. 9, No. 7. P. 813–823.
128. Cesco S., Neumann G., Tomasi N., et al. Release of plant-borne flavonoids into the rhizosphere and their role in plant nutrition. *Plant and Soil*. 2010. Vol. 329, No. 1. P. 1–25.
129. Chong W. J., Guang Y. Y., Yun F. H., et. al. iron deficiency-induced secretion of phenolics facilitates the reutilization of root apoplastic iron in red clover. *Plant Physiology*. 2007. Vol. 144, No. 1. P. 278–285.
130. Olsen R. A., Miller R. O. Absorption of ferric iron by plants. *Journal of Plant Nutrition*. 1986. Vol. 9, No. 3. P. 751–757.
131. Nevo Y., Nelson N. The NRAMP family of metal-ion transporters. *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Cell Research*. 2006. Vol. 1763, No. 7. P. 609–620.
132. Han Y. F., Huang H. W., Li L., et. al. The cytosolic iron-sulfur cluster assembly protein MMS19 regulates transcriptional gene silencing, dna repair, and flowering time in Arabidopsis. *PLoS ONE*. 2015. Vol. 10, No. 6.
133. Teixeira S., Vieira M. N., Marques J. E., et. al. Bioremediation of an Iron-Rich Mine Effluent by *Lemna minor*. *International Journal of Phytoremediation*. 2014.

- Vol. 16, No. 12. P. 1228–1240.
134. Yang L., Li Y., Yang X., et. al. Effects of iron plaque on phosphorus uptake by *Pilea cadierei* cultured in constructed wetland. *Procedia Environmental Sciences*. 2011. Vol. 11. P. 1508–1512.
135. Graziano M., Verónica Beligni M., Lamattina L. Nitric oxide improves internal iron availability in plants. *Plant Physiology*. 2002. Vol. 130, No. 4. P. 1852–1859.
136. Kobayashi T., Yoshihara T., Jiang T., et. al. Combined deficiency of iron and other divalent cations mitigates the symptoms of iron deficiency in tobacco plants. *Physiologia Plantarum*. 2003. Vol. 119, No. 3. P. 400–408.
137. Axtell N. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. *Bioresource Technology*. 2003. Vol. 89, No. 1. P. 41–48.
138. Misson J., Raghothama K. G., Jain A., et. al. A genome-wide transcriptional analysis using *Arabidopsis thaliana* Affymetrix gene chips determined plant responses to phosphate deprivation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005. Vol. 102, No. 33. P. 11934–11939.
139. Ward J. T., Lahner B., Yakubova E., et. al. The effect of iron on the primary root elongation of *Arabidopsis* during phosphate deficiency. *Plant Physiology*. 2008. Vol. 147, No. 3. P. 1181–1191.
140. Hirsch J., Marin E., Floriani M., et. al. Phosphate deficiency promotes modification of iron distribution in *Arabidopsis* plants. *Biochimie*. 2006. Vol. 88, No. 11. P. 1767–1771.
141. Zhang F., Römheld V., Marschner H. Role of the Root Apoplasm for Iron Acquisition by Wheat Plants. *Plant Physiology*. 1991. Vol. 97, No. 4. P. 1302–1305.
142. Wu C. Y. H., Lu J., Hu Z. Y. Influence of Sulfur Supply on the Iron Accumulation in Rice Plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2014. Vol. 45, No. 8. P. 1149–1161.
143. Zuchi S., Cesco S., Varanini Z., та ін. Sulphur deprivation limits Fe-deficiency responses in tomato plants. *Planta*. 2009. Vol. 230, No. 1. P. 85–94.

144. Poonnachit U., Darnell R. Effect of ammonium and nitrate on ferric chelate reductase and nitrate reductase in *Vaccinium* species. *Annals of Botany*. 2004. Vol. 93, No. 4. P. 399–405.
145. Luo B. F., Du S. T., Lu K. X., et. al. Iron uptake system mediates nitrate-facilitated cadmium accumulation in tomato (*Solanum lycopersicum*) plants. *Journal of Experimental Botany*. 2012. Vol. 63, No. 8. C. 3127–3136.
146. Ободович О. Н., Костик С. И., Сидоренко В. В. Устройство для оптимизации массообменных процессов за счёт дискретно-импульсного ввода энергии при культивировании микроорганизмов. *Енергетика: економіка, технології, екологія*. 2014. №. 4. С. 23–26.
147. Дозвіл на спеціальне водокористування №78/ХМ/49д-17 від 17.10.2017. .
148. Briat J.-F., Duc C., Ravet K., et. al. Ferritins and iron storage in plants. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*. 2010. Vol. 1800, No. 8. P. 806–814.
149. Shelobolina E. S., VanPraagh C. G., Lovley D. R. Use of Ferric and Ferrous Iron Containing Minerals for Respiration by *Desulfitobacterium frappieri*. *Geomicrobiology Journal*. 2003. Vol. 20, No. 2. P. 143–156.
150. ГОСТ 32426-2013 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. .
151. Hasan M. R., Chakrabarti R. Floating aquatic macrophytes – Duckweeds: Rome: FAO, Rome, 2009. 121 p.
152. Международная светотехническая корпорация «БООС ЛАЙТИНГ ГРУПП». Калькулятор освещения в теплице: URL: <http://lin.svsrv.ru/greenhouse/>.
153. ДБН В.2.5-75:2013 Каналізація: Проектування Зовнішніх Мереж та Споруд. / Київ: Мінрегіон України, Український державний науково-дослідний і проектно-вишукувальний інститут “УкрНДІводоканалпроект,” 2013. 219 p.
154. ISO 20079:2005 Water quality — Determination of the toxic effect of water constituents and waste water on duckweed (*Lemna minor*) — Duckweed growth inhibition test / Publication date : 2005-11

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Експериментальна лабораторна установка біореактора з ряскою

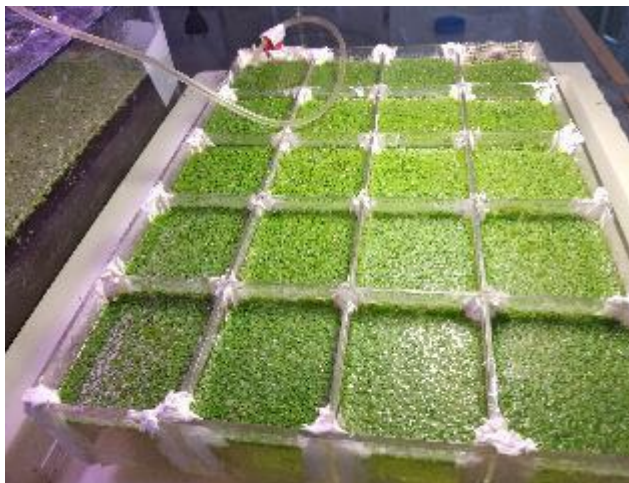


Фото біореактора

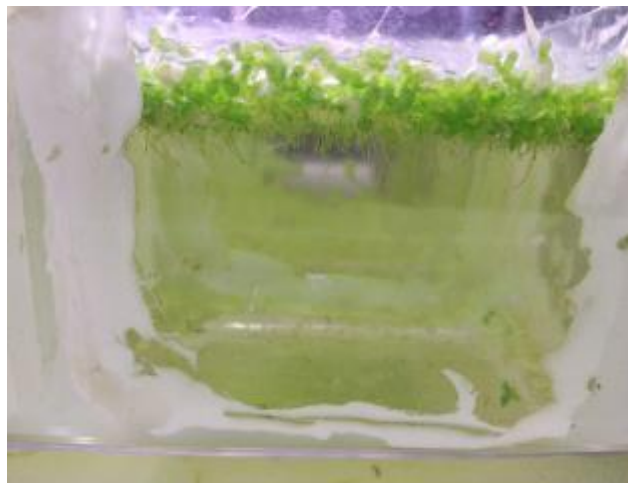


Фото відсіку біореактора



Фото бака для розчину та проміжного
бака



Фото дозатора установки



Фото культиватора



Фото культиватора

ДОДАТОК Б

Мікрофотографії, $\times 100$, активного мулу з Бортницької станції аерації до та після обробки в аераційно-окиснювальній установці при кутовій швидкості 48 c^{-1}



До обробки, $\times 100$

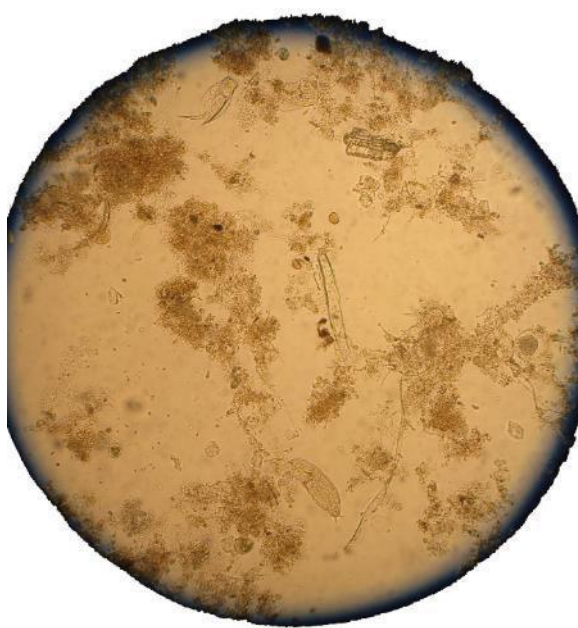


Після обробки, $\times 200$

ДОДАТОК В

Мікрофотографії, $\times 100$, активного мулу з Бортницької станції аерації до та після обробки в аераційно-окиснювальній установці при кутовій швидкості 38

с^{-1}



До обробки



Після обробки

ДОДАТОК Г

Фотографії очисних споруд Славутського солодового заводу



Барабанні сита (відділення
лушпиння)



Пісковловлювач



Усереднювач



Хлораторна



Подача коагулянту FeCl₃



Вторинні відстійники



Аеротенк-змішувач



Стрічка фільтр-преса



Стрічка фільтр-преса



Збір зневодненого осаду з фільтр-преса



Мулові майданчики



Загальний вигляд очисних споруд

ДОДАТОК Д

Мікрофотографії, x100, активного мулу з аеротенків-змішувачів

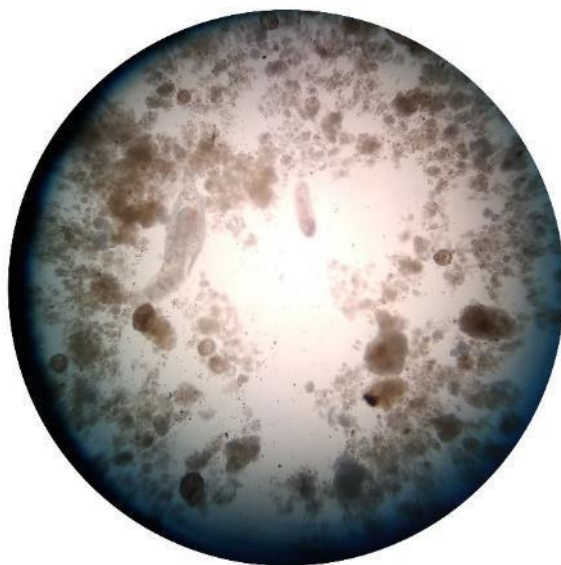
Славутського солодового заводу



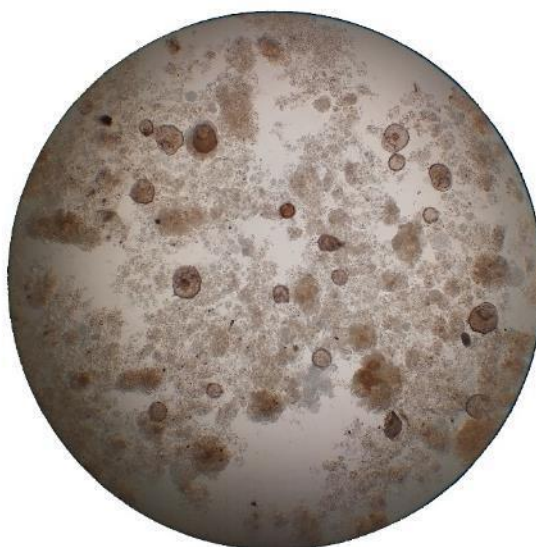
x40



x100



x200



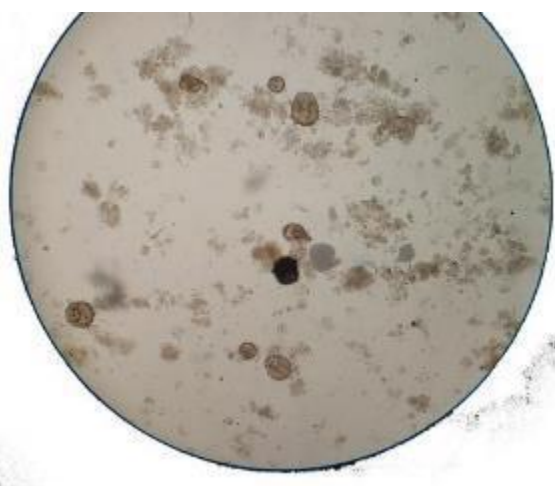
x100



x100



x100



x100

Фотографії напіввиробничої установки біореактора з рясковими та волокнистим завантаженням типу ВІА на очисних каналізаційних спорудах Славутського солодового заводу



Місце встановлення установки біля відповідного лотка з після вторинного відстійника



Підготовка установки до монтажу



Касета з волокнистим носієм типу ВІА



Установка біореакторів в процесі монтажу



Монтаж касет із носієм ВІЯ





Встановлення полімерної плівки для захисту від вітру та опадів



Перший запуск установки



Підготовка касет ВІА до іммобілізації
мікроорганізмів активного мулу



Регулювання витрати стічної води в
установці

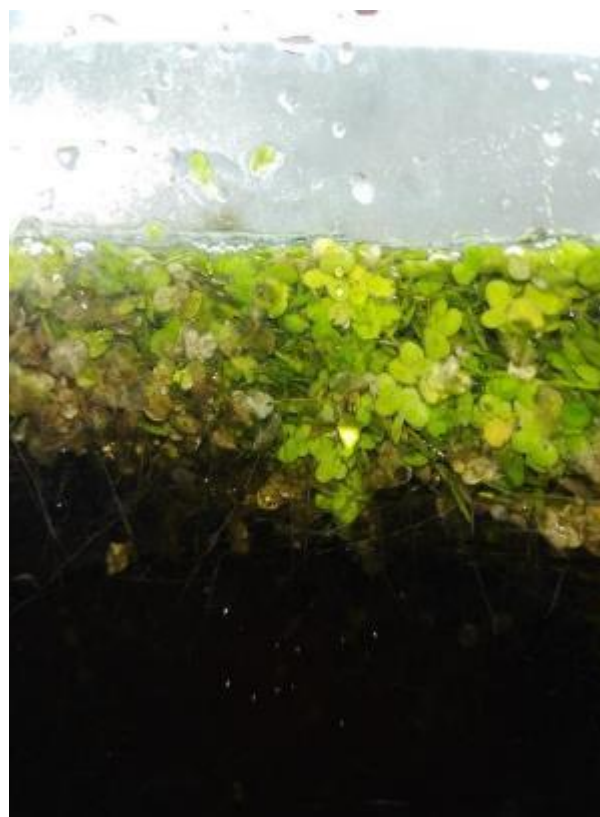


Збір ряски з культиватора





Біореактор з внесеною ряскою



Знімок поперечного зрізу шару ряски на поверхні води в біореакторі

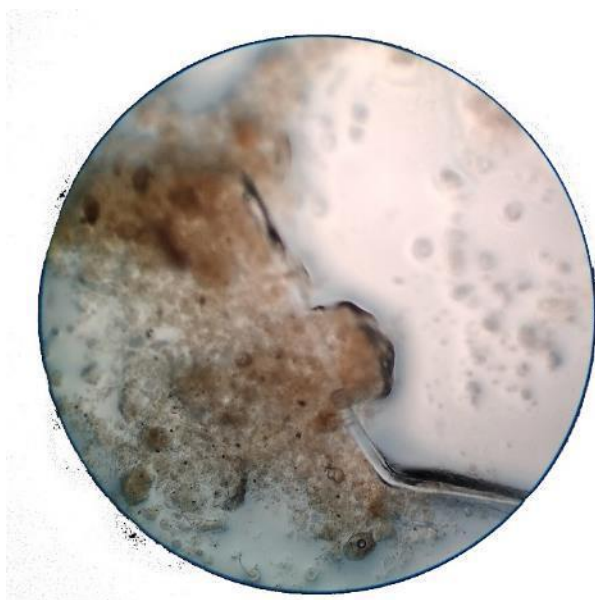


Касети з носієм ВІЯ з іммобілізованими мікроорганізмами



ДОДАТОК Ж

Мікрофотографії волокнистого завантаження типу ВІЯ у напіввиробничій
установці біореактора



x100



x100



x100



x100



x100



x100



x100

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з адміністрації, систем
безпеки та якостіПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ
СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»

Білий Р.М.

20 19 р.

АКТ

промислових випробувань виробничої установки, розробленої на підставі дисертаційної роботи Коренчука М.С. і призначеної для біологічного очищення стічних вод Славутського солодового заводу від сполук заліза з використанням вищих водних рослин - ряскових

Комісія у складі:

голова комісії – Кравченко Світлана Іванівна, інженер з експлуатації споруд та устаткування водопровідно-каналізаційного господарства ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»;

члени комісії:

Зомарева Галина Орестівна, в. о. начальника лабораторії ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»;

д.т.н., професор Саблій Лариса Андріївна, професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

Коренчук Микола Сергійович, аспірант кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

склали цей акт про те, що на очисних спорудах водовідведення Славутського солодового заводу, які включають споруди механічного очищення, усереднення, анаеробно-аеробного біологічного очищення та знезараження стічних вод, обробки осадів, було проведено промислові випробування виробничої установки для реалізації біотехнології очищення стічних вод від сполук заліза, розробленої за результатами дисертаційної роботи Коренчука М.С., та виконано дослідження процесів очищення стічних вод солодового заводу від сполук заліза, органічних, біогенних (нітратів, фосфатів) та інших забруднюючих речовин. Серію досліджень з біологічного очищення стічних вод було проведено за період травень-липень 2019 року. Установа забезпечувала змінну продуктивність за витратою стічних вод - 450 - 1800 дм³/добу, її було впроваджено на діючих очисних спорудах в технологічному ланцюгу очищення стічних вод після вторинних відстійників. Виробнича установка складається з насоса, проміжного бака, чотирьох послідовно влаштованих біореакторів (коридорного типу) з природною аерацією, загальним об'ємом 226 дм³. В першому біореакторі з метою ефективного видалення із стічних вод органічних і біогенних речовин було влаштовано носії типу ВІА з розміром касет - 16x16 см, кількістю – 12 шт., відстань між касетами з носієм – 11 см, та здійснено культивування ряскових для

видалення сполук заліза: товщина шару рослин на поверхні водяного дзеркала біореактора – 0,5-2 см, щільність – 12-25 г/дм³, біомаса – 0,6-1,4 кг. В трьох наступних біореакторах очищення стічних вод від сполук заліза відбувається з використанням ряскових біомасою 0,6-1,4 кг в кожному, товщина ряски – 0,5-2 см, щільність – 12-25 г/дм³. Швидкість руху води в біореакторах становила - 0,24 - 1,9 м/год.

Використання для біологічного очищення біореакторів з вищими водними рослинами (рясковими) з метою видалення сполук заліза, біогенних і органічних речовин та інших забруднювачів має низку переваг: максимальне застосування природніх процесів (фітоекстракції, природного освітлення) без додаткових витрат електроенергії та хімічних реагентів; відсутність утворення значних об'ємів осадів на противагу фізико-хімічним методам, а отже, зменшення витрат на утилізацію осадів. Приріст біомаси рослин в подальшому можливо застосовувати в якості добрива. У холодний період року потрібне влаштування тепличного накриття, яке забезпечує достатню температуру для життєдіяльності ряскових за рахунок тепла стічних вод.

В результаті випробувань виробничої установки для біологічного очищення стічних вод було досягнуто високого ступеня очищення стічних вод від сполук заліза – до 40%, нітратів – до 60% за концентрацій забруднень у стічній воді: Fe – 0,98-1,36 мг/дм³, NO₃⁻ – 17-49 мг/дм³, та тривалості процесу очищення 8 год.

Впровадження виробничої установки біореакторів на очисних спорудах Славутського солодового заводу дозволило збільшити ступінь очищення від сполук заліза, біогенних речовин за рахунок використання природніх факторів: освітлення, аерації, застосування біологічних агентів – вищих водних рослин підроддини ряскових і біоценозу біологічної плівки; утворені відходи можна утилізувати, що дозволить покращити екологічну обстановку регіону.

Голова комісії - інженер з експлуатації споруд та устаткування водопровідно-каналізаційного господарства ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»



Кравченко С.І.

Члени комісії:

В. о. Начальника лабораторії ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»



Зомарєва Г. О.

Професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», д.т.н., професор



Саблій Л.А.

Аспірант кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»



Коренчук М.С.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з адміністрації, систем
безпеки та якостіПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ
СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»

Білий Р.М.

« 28 » травня 2019 р.



АКТ

впровадження результатів дисертаційного дослідження Коренчука М.С. у біотехнології очищення стічних вод Славутського солодового заводу від сполук заліза з використанням вищих водних рослин - ряскових

Комісія у складі:

голова комісії – Кравченко Світлана Іванівна, інженер з експлуатації споруд та устаткування водопровідно-каналізаційного господарства ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»;

члени комісії:

Зомарева Галина Орестівна, в. о. начальника лабораторії ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»;

д.т.н., професор Саблій Лариса Андріївна, професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

Коренчук Микола Сергійович, аспірант кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

склали цей акт про те, що на очисних спорудах водовідведення ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД», які включають споруди механічного очищення, усереднення, анаеробно-аеробного біологічного очищення та знезараження стічних вод, обробки осадів, було впроваджено біотехнологію очищення стічних вод від сполук заліза з використанням вищих водних рослин - ряскових. Біотехнологія очищення стічних вод здійснювалась на виробничій установці і включала наступні послідовні етапи обробки: аеробне біологічне очищення з використанням іммобілізованих мікроорганізмів на носіях ВІЯ; наступне очищення за допомогою ряскових та вільноплаваючих мікроорганізмів в умовах природних процесів аерації. Далі стічну воду відводили на знезараження. Видалення сполук заліза забезпечується поєднанням процесів сорбції рослинними клітинами і біологічної трансформації заліза з подальшим включенням у метаболізм рослин. Одночасно відбувалось видалення із стічної води нітратів, залишкових концентрацій органічних речовин за рахунок процесів денітрифікації в товщі біоплівки в аноксидних умовах.

Перевагами впровадженої біотехнології є максимальне застосування природніх процесів: фітоекстракції, освітлення, без додаткових витрат електроенергії та хімічних реагентів. Біомаса рослин культивується на стічних водах підприємства за природнього освітлення. Приріст біомаси рослин в подальшому можливо застосовувати у якості добрива. В холодний період року потрібне встановлення тепличного накриття, яке забезпечить достатню температуру для життєдіяльності ряскових за рахунок тепла стічних вод.

В результаті впровадження біотехнології було досягнуто високий ступінь очищення стічних вод від сполук заліза – до 40%, нітратів – до 60% за концентрацій забруднень у стічній воді: $\text{Fe} - 0,98-1,36 \text{ мг/дм}^3$, $\text{NO}_3^- - 17-49 \text{ мг/дм}^3$, і тривалості процесу очищення 8 год. Впровадження технології у виробництво дозволило збільшити ступінь очищення стічних вод від сполук заліза, органічних та біогенних речовин, що забезпечує поліпшення екологічного стану в басейні річки Горинь.

Голова комісії, інженер з експлуатації споруд та устаткування водопровідно-каналізаційного господарства ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»



Кравченко С.І.

Члени комісії:

В. о. Начальника лабораторії ПрАТ «СЛАВУТСЬКИЙ СОЛОДОВИЙ ЗАВОД»



Зомарєва Г. О.

Професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», д.т.н., професор



Саблій Л.А.

Аспірант кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»



Коренчук М.С.